

PMR - spektroskopische Untersuchungen
an Metall - Kohlenstoff - Bindungen

München 1964

Cornelius Gerhard Kreiter

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PMR-spektroskopische Untersuchungen

an Metall-Kohlenstoff-Bindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Cornelius Gerhard Kreiter

aus

Viseul de Sus / Rumänien

1964



1. Berichterstatter: Doz. Dr. H. P. F r i t z

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Ing. Dr. h. c. E. W i b e r g

Tag der mündlichen Prüfung: 22. JULI 1964

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1962 bis April 1964 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München in der Abteilung von Prof.Dr.E.O.Fischer angefertigt.

Meinen verehrten Lehrern,

Herrn Priv.Doiz.Dr. H. P. F r i t z

und Herrn Prof.Dr. E. O. F i s c h e r

schulde ich tiefen Dank für ihr wohlwollendes Interesse am Fortgang dieser Arbeit, für ihre wertvollen Anregungen und ständige persönliche Anteilnahme und Unterstützung.

Dem Leiter des Instituts für Anorganische Chemie,

Herrn Prof.Dr.Ing.Dr.h.c. E. W i b e r g

bin ich für großzügige Gewährung von Institutsmitteln zu besonderem Dank verpflichtet.

Ferner möchte ich meinen herzlichen Dank an dieser Stelle ausdrücken:

Der Dr.Karl Merck-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige finanzielle Unterstützung.

Dem Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung für die Überlassung eines PMR-Spektrometers.

Dem Max Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, für gewährte Rechenzeit.

Herrn Dr. K. Ö f e l e und Herrn cand.chem. B. D e u b z e r für Substanzproben.

1975 1101

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Allgemeiner Teil	3
2.1 Wahl eines geeigneten Untersuchungsobjekts	3
2.2 Synthetische Probleme der Aromat-chrom(O)-tricar- bonyl	5
2.3 Wahl geeignet substituierter Benzolderivate	9
2.4 Theorie des A_2B_2 -Spin-Systems	13
2.5 Analyse von beobachteten A_2B_2 -Systemen	15
2.5.1 Para-disubstituierte Benzole	16
2.5.2 Ortho-disubstituierte Benzole	19
2.6 Chemische Verschiebung von Protonen	21
2.6.1 Untersuchungen an p-disubstituierten Benzo- len	22
2.6.2 Qualitative Erklärung der Verschiebungs- änderungen von Ringprotonen durch Komplex- bildung	23
2.6.3 Konzentrations- und Lösungsmittelleffekte	26
2.7 Spin-Spin-Wechselwirkung	29
3. PMR-spektroskopische Meßergebnisse	31
3.1 PMR-Spektren von p-substituierten Toluolen und ihren Metall(O)-tricarbonylkomplexen	31
3.1.1 p-Halogentoluole und p-Halogentoluol-chrom (O)-tricarbonyl	32
3.1.2 PMR-Spektren von p-Fluortoluol und p-Fluor- toluol-chrom(O)-tricarbonyl	32
3.1.3 1H - 1H -Kopplung von Methyl- und Ringprotonen	34
3.1.4 Elektronenschiebende Substituenten	35
3.1.5 Prüfung der Additivitätsregel	37
3.1.6 Elektronenziehende Substituenten	38
3.1.7 Variation des Zentralmetalls	38

3.1.8	Vergleich der Aromat-tricarbonyl-komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs	39
3.1.9	Deutung der PMR-spektroskopischen Ergebnisse	41
3.2	PMR-spektroskopische Untersuchungen an Naphthalin- chrom(0)-tricarbonyl und dessen Derivaten	44
3.2.1	Modellbetrachtung am π -gebundenen Naphthalin	45
3.2.2	PMR-spektroskopische Ergebnisse	46
3.2.3	Besprechung einzelner Spektren	47
3.2.3.1	Selektive Bevorzugung des unsubsti- tuierten Ringes zur π -Bindung	47
3.2.3.2	Entstehung von stellungsisomeren π -Komplexen	48
3.2.3.3	Vergleich von 1,4- und 2,3-disub- stituierten Naphthalinen	50
3.2.3.4	Strukturbestimmung von 1,4,6,7- Tetramethylnaphthalin-chrom(0)- tricarbonyl	52
3.3	PMR-Untersuchungen an kondensierten Aromat-chrom(0)- tricarbonylen	53
3.3.1	Pyren und Pyren-chrom(0)-tricarbonyl	54
3.3.2	Anthracen und Anthracen-chrom(0)-tricarbonyl	54
3.3.3	Fluoranthren und Fluoranthren-chrom(0)-tri- carbonyl	55
3.3.4	Phenanthren und Phenanthren-chrom(0)-tri- carbonyl	56
3.3.5	Chrysen und Chrysen-chrom(0)-tricarbonyl	58
3.3.6	Gesetzmäßigkeiten der π -Komplexbildung kon- densierter Aromaten	58
3.4	PMR-Untersuchungen an π -Indenyl-Metallkomplexen	59
3.5	PMR-Spektren von Metall- σ -Cyclopentadienyl	62
4.	Experimenteller Teil	69
4.1	Aufnahme der PMR-Spektren	69

4.2	Darstellung der Substanzen	69
4.2.1	p-Xylol-chrom(O)-tricarbonyl	70
4.2.2	p-Fluortoluol-chrom(O)-tricarbonyl	71
4.2.3	p-Chlortoluol-chrom(O)-tricarbonyl	71
4.2.4	p-Bromtoluol-chrom(O)-tricarbonyl	72
4.2.5	p-Kresol-chrom(O)-tricarbonyl	72
4.2.6	p-Toluidin-chrom(O)-tricarbonyl	73
4.2.7	p-Kresolmethyläther-chrom(O)-tricarbonyl	73
4.2.8	p-Thiokresolmethyläther-chrom(O)-tricarbonyl	74
4.2.9	N,N'-Dimethyl-p-toluidin-chrom(O)-tricarbonyl	74
4.2.10	p-Trimethylsilyltoluol-chrom(O)-tricarbonyl	74
4.2.11	p-Toluylsäuremethylester-chrom(O)-tricarbonyl	75
4.2.12	p-Toluidiäthylacetal-chrom(O)-tricarbonyl	75
4.2.13	p-Tolualdehyd-chrom(O)-tricarbonyl	75
4.2.14	p-Trimethylsilyl-dimethylamino-benzol-chrom (O)-tricarbonyl	76
4.2.15	p-Xylol-molybdän(O)-tricarbonyl	76
4.2.16	N,N'-Dimethyl-p-toluidin-molybdän(O)-tricar- bonyl	77
4.2.17	p-Trimethylsilyl-dimethylamino-benzol-molyb- dän(O)-tricarbonyl	77
4.2.18	p-Trimethylsilyltoluol-molybdän(O)-tricar- bonyl	77
4.2.19	p-Xylol-wolfram(O)-tricarbonyl	78
4.2.20	N,N'-Dimethyl-p-toluidin-wolfram(O)-tricar- bonyl	78
4.2.21	p-Trimethylsilyltoluol-wolfram(O)-tricarbonyl	78
4.2.22	p-Trimethylsilyl-dimethylamino-benzol-wolf- ram(O)-tricarbonyl	79
4.2.23	Tripyridin-chrom(O)-tricarbonyl	79
4.2.24	Trimethyl-cyclopentadienyl-silan	79

- IV -

4.2.25	Dimethyl-dicyclopentadienyl-german	80
4.2.26	Tetracyclopentadienyl-stannan	80
4.2.27	Tetra-methylcyclopentadienyl-stannan . . .	81
5.	Zusammenfassung	82
6.	Literaturverzeichnis	85

1.) Einleitung

Die Protonenmagnetische-Resonanz-Spektroskopie hat sich in den letzten Jahren zu einem wertvollen und unentbehrlichen Hilfsmittel für die Strukturaufklärung protonenhaltiger Verbindungen, soweit diese diamagnetisch sind, entwickelt. Während rein organische Moleküle seit den ersten Anfängen der Hochauflösungs-PMR-Spektroskopie eine breite und systematische Untersuchung erfuhren, wurden die PMR-Spektren metallorganischer Verbindungen, speziell der π -Komplexe von Übergangsmetallen, vor allem nur zu groben Strukturermittlungen verwendet. Wenn auch die dabei erhaltenen Ergebnisse im Rahmen der jeweiligen Probleme von großem Wert sind, können sie doch nicht für eine systematische Untersuchung PMR-spektroskopischer Art verwendet werden, da bei der Aufnahme der Spektren die verschiedensten nicht miteinander vergleichbaren Bedingungen gewählt wurden.

Als ein häufig auftretender Nachteil der bislang untersuchten Übergangsmetall- π -Komplexe muß die hohe Symmetrie der protonentragenden Liganden bezeichnet werden. Hochsymmetrische Verbindungen liefern nur signalarme PMR-Spektren, aus denen nicht alle interessierenden Parameter entnommen werden können.

Ziel dieser Arbeit war es, die Änderungen die ein Aromat durch π -Bindung an ein Übergangsmetall erfährt anhand der PMR-Spektren von Aromaten und deren π -Komplexen zu verfolgen. Durch geeignete Substitution der freien und komplex gebundenen Aromaten wurde eine Erniedrigung der Molekülsymmetrie erreicht, wodurch umfassende Spektralanalysen ermöglicht wurden. Der Einfluß der Substituenten auf die Aromat-Metall- π -Bindung sollte mittels PMR-spektroskopischer Daten untersucht werden.

Weiterhin wurde angestrebt die bisher ungeklärte Diskrepanz

zwischen den Diensysteme anzeigenden Infrarot- und UV-Ergebnissen von σ -Cyclopentadienyl-metall-verbindungen einerseits und ihren nur ein Signal aufweisenden PMR-Spektren andererseits, was mit einer scheinbaren Symmetrisierung des Fünfrings gedeutet werden kann, zu beseitigen.

2.) Allgemeiner Teil

2.1) Wahl eines geeigneten Untersuchungsobjekts.

Seit der Entdeckung des Ferrocens ^{1, 2)} wurde eine große Vielfalt an Aromat-Übergangsmetall- π -Komplexen beschrieben. Die bisher an Übergangsmetallen π -gebundenen aromatischen Grundverbindungen mit 6 π -Elektronen sind das Cyclopentadienyl-anion, das Benzol und das Tropylium-kation. Die Fülle der bisher bekannt gewordenen Metall- π -Komplexe kann in zwei Gruppen unterteilt werden: in Komplexe mit nur einem Aromat und anderen beliebigen Liganden, meist CO-Gruppen, und in Komplexe, die nur Aromaten π -gebunden enthalten.

Da die Einflüsse von Substituenten an Aromaten auf die π -Bindung PMR-spektroskopisch untersucht werden sollten, mußte eine Gruppe von π -Komplexen ausgewählt werden von der möglichst zahlreiche verschiedenartig am Ring substituierte Derivate bekannt sind.

Die größte Variationsbreite an Ringsubstituenten dürften wohl Derivate des Ferrocens und einiger weniger anderer Komplexe, die das Cyclopentadienyl-anion π -gebunden enthalten, aufweisen ^{3, 4)}. Man kennt aber nur in sehr wenigen Fällen die entsprechenden freien Anionen, so daß ein umfassender Vergleich der freien und komplex gebundenen Aromaten unmöglich wird.

Cyclopentadienylringe mit "elektronenziehenden" Substituenten sind fast ausnahmslos nur in Form ihrer π -Komplexe bekannt. Ist der Substituent am Fünfring "elektronenschiebend", so sind teilweise freie Anionen in Form der Alkalisalze zugänglich. PMR-spektroskopisch sind diese jedoch nicht ergiebig, da der geringe elektronische Unterschied zwischen diesen Substituenten und den Ringprotonen - der erst die Stabilität der Anionen bedingt - keine größere magnetische Verschiedenheit der Ringprotonen zur Folge

hat. Dadurch werden die PMR-Spektren sehr signalarm.

So zeigt beispielsweise das Methyl-cyclopentadienyl-natrium ein nur aus zwei Signalen der relativen Intensität 4:3 bestehendes PMR-Spektrum. Die beiden Signale rühren von den 4 Ringprotonen und den 3 Methylprotonen her. Die Bestimmung der chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonensorten ist hier ohne weiteres möglich, nicht aber die der Kopplungskonstanten der Ringprotonen.

Ein Cyclopentadienyl-anion im weiteren Sinn, welches als Natriumsalz leicht zugänglich ist und als solches PMR-spektroskopisch vermessen werden kann, ist das Indenyl-anion. Der ankondensierte Benzolring differenziert die drei Fünfringprotonen hinreichend stark in zwei Gruppen, woraus ein vollständig analysierbares PMR-Spektrum resultiert. In Indenyl- π -Komplexen bleibt diese Eigenschaft erhalten, mithin sind diese für die vorliegende Untersuchung sehr gut geeignet. Ungünstig ist jedoch die Beschränkung auf nur ein aromatisches System.

Da wie gezeigt wurde, die Cyclopentadienyl- π -Komplexe für unser Vorhaben wenig geeignet sind, weil es wünschenswert ist die Änderungen, die ein Aromat bei π -Bindung erfährt anhand möglichst vieler PMR-Parameter zu verfolgen, wandten wir uns den π -Komplexen zu, die Benzol und dessen Derivate enthalten. Hier bietet sich der Vorteil, daß beliebig substituierte Benzolderivate frei zugänglich sind und man inzwischen auch schon eine große Anzahl von Übergangsmetallkomplexen mit Sechsringaromaten kennt. Es sind dabei Komplexe beschrieben worden die nur Aromaten, und Komplexe die auch andere Liganden am Metall tragen. Von keinem π -Komplextyp mit neutralem Sechsringaromat sind jedoch mehr Derivate dargestellt worden, als von dem 1957 ^{5, 6)} entdeckten Benzol-chrom(0)-tricarbonyl. Heute kennt man Aromat-chrom(0)-tricarbonyl mit verschiedenartig substituierten Benzolderivaten ^{7, 8, 9, 10, 11)} in großer Zahl.

Es gelang sogar π -Komplexe mit aromatischen Heterocyclen, wie Thiophen ¹²⁾ und Picolin ¹³⁾, die sonst nur mit einem freien Elektronenpaar des Heteroatoms eine Koordinationsstelle in Übergangsmetallkomplexen besetzen, zu synthetisieren. Kondensierte Aromaten vermögen ebenfalls eine $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppierung an einem Ring komplex zu binden ^{7, 8, 14, 15, 16)}.

Der Aufbau des Grundkörpers dieser Verbindungsklasse, des Benzol-chrom(0)-tricarbons ist durch Röntgenstrukturanalyse ^{17, 18)} ermittelt worden: Die drei CO-Liganden bilden mit dem Zentralatom eine trigonale Pyramide, wobei die C-Cr-C-Winkel angenähert 90° betragen, wie es für ein oktaedrisches Ligandenfeld zu erwarten ist. Parallel mit der Ebene, die sich durch die drei O-Atome der CO-Liganden legen läßt, ist das Benzolmolekül auf der anderen Seite des Metalls axialsymmetrisch an dieses gebunden. Die CO-Gruppen stehen mit den C-Atomen des Benzols "auf Lücke". IR-Untersuchungen lassen eine dreizählige Verzerrung des komplex gebundenen Benzolliganden erkennen ¹⁹⁾.

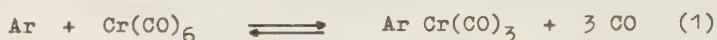
Da also die Aromat-chrom(0)-tricarbons die PMR-spektroskopische Vermessung komplex gebundener Aromaten erlauben, die auch frei gut zugänglich sind, wurde diese Verbindungsklasse zur eingehenden und systematischen Untersuchung ausgewählt.

2.2) Synthetische Probleme der Aromat-chrom(0)-tricarbons.

Aromat-chrom(0)-tricarbons können vielfach durch einfache Synthesen in großen Ausbeuten erhalten werden.

Die Erstdarstellung ^{5, 6)} des Benzol-chrom(0)-tricarbons gelang durch Umsetzung von Dibenzolchrom(0) mit Chromhexacarbonyl im Autoklaven bei erhöhter Temperatur. Diese Reaktion hat heute nur noch historische Bedeutung, da kurze Zeit nach der Entdeckung des $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ nahezu gleichzeitig drei Arbeitsgruppen eine

bessere Synthesemöglichkeit fanden, die in wesentlich höheren Ausbeuten die Verbindung liefert. Man setzt Chromhexacarbonyl im Autoklaven 7, 8, 11) oder im offenen System 9, 10) bei 140° bis 220°C der Einwirkung eines Aromaten aus. Hierbei ist eine Variation des Aromaten innerhalb gewisser Grenzen möglich. Der Aromat greift nun in einer nicht geklärten Reaktion 20) das Chromhexacarbonyl an, wobei drei CO-Moleküle eliminiert werden und der Aromat-chrom(O)-tricarbonyl-Komplex gebildet wird. (1)



Die Reaktionsbedingungen müssen je nach Art des verwendeten Aromaten modifiziert werden. Durch geeignete Wahl von Temperatur, sowie Polarität inerter Lösungsmittel, lassen sich die Ausbeuten manchmal beträchtlich erhöhen. Vorteilhaft ist die Reaktionsführung im offenen System, da hier das entwickelte CO entweichen kann, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion(1) nach rechts verschoben wird.

Diese Reaktion ist jedoch nicht auf alle Derivate des Benzols anwendbar. Während polymethylierte Benzole leicht die Komplexbildung ausbilden, und die Erweiterung des Reaktionsschemas (1) auch auf die höheren Homologen des Chroms, Molybdän und Wolfram 21, 22) möglich ist, versagt die Reaktion völlig, wenn Substituenten wie NO₂, NO, SCN, CN und N₃, um nur einige markante Beispiele zu nennen, an Benzol gebunden sind.

Es ist nun aber nicht so, daß wenn sich ein Substituent auf diese Weise nicht in den Komplex einführen läßt, der Komplex als solcher instabil ist. Benzoessäure und Benzaldehyd gehen beispielsweise die Reaktion nicht ein. Es findet lediglich weitgehende Zersetzung des Chromhexacarbonyls statt. Die Chrom-tricarbonylkomplexe sind aber durchaus recht stabil und können durch Verseifung aus den leicht darstellbaren Komplexen des entsprechenden Methylesters 7) und Diäthylacetals 23) erhalten werden.

Die Einführung der oben angegebenen stickstoffhaltigen Substituenten ist auch auf einem Umweg bisher noch nicht geglückt. Schwierigkeiten treten ebenfalls bei halogenierten Benzolderivaten auf. Fluorierte Benzole gehen die Reaktion (1) noch bereitwillig ein und liefern vollkommen rein die gewünschten Komplexe. Dagegen erfahren chlorierte Aromaten bei der Reaktion eine teilweise Enthalogenierung und Isomerisierung; die auf diese Weise erhaltenen Komplexe stellen meist Substanzgemische dar. Die Nebenreaktionen machen sich noch viel störender bei Bromarylen bemerkbar. Jodierte Aromaten schließlich liefern nur noch Zersetzungsprodukte. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn die geringe thermische Stabilität der Komplexe berücksichtigt wird. Die Zersetzungstemperaturen liegen bei p-Fluortoluol-chrom(O)-tricarbonyl mit 200°C und bei p-Chlor-toluol-chrom(O)-tricarbonyl mit 185°C nur geringfügig über der zur Reaktion notwendigen Temperatur. p-Brom-toluol-chrom(O)-tricarbonyl zersetzt sich bereits bei 165°C , also bei einer Temperatur, die bei der Reaktion eingestellt werden muß.

Substituenten wie NH_2 , OH , OCH_3 , SCH_3 und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ am Benzol sind bei der Reaktion (1) nicht hinderlich, meist kann man qualitativ sogar eine starke Beschleunigung der Komplexbildung beobachten. Auch die Trimethylsilyl-, Trimethylgermyl- und Trimethylstannyl-gruppen verringern die Komplexbildungstendenz damit substituierter Benzole nicht ²⁴⁾.

Die Einführung substituierter Benzole in entsprechende Molybdän- und Wolfram-tricarbonyl-komplexe stößt auch bei Substituenten, die die Bildung der Chromtricarbonyl-komplexe nicht vereiteln, auf Schwierigkeiten. Meist tritt mit der Komplexbildung gleichzeitig Thermolyse ein. Bei niedrigen Reaktionstemperaturen findet keine Umsetzung statt. Relativ glatt lassen sich Benzole mit den folgenden Substituenten einführen: CH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Bemer-

kenswert ist dabei die Steigerung der thermischen Stabilität der Komplexe, wenn der komplex gebundene Benzolring eine Trimethylsilylgruppe trägt. p-Xylol-molybdän(O)-tricarboxyl und p-Xylol-wolfram(O)-tricarboxyl schmelzen unter Zersetzung bei 142-143° bzw. bei 154-155°. Wird eine Methylgruppe durch die Trimethylsilylgruppe ersetzt, so erfolgt die Zersetzung der klaren Schmelzen der Komplexe erst bei 175° bzw. 200°.

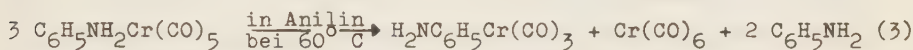
Völlig unerwartet verlief die Reaktion von SCH₃-substituierten Toluol mit Molybdän- und Wolfram-hexacarboxyl. Hier tritt das Schwefelatom der Thioäthergruppe mit einem freien Elektronenpaar als einzähliger Ligand unter Verdrängung eines CO-Moleküls an das Zentralmetall. Die Struktur der Komplexe folgt aus den PMR-Spektren, die nur eine geringfügige Verschiebung des S-Methylprotonensignals zeigen, was auf eine Komplexbildung über das S-Atom hinweist. Ferner konnten identische Verbindungen durch Umsetzung von N-Methylpyridinium-pentacarboxylometall(O)-jodid^{13, 25)} (Metall = Mo und W) mit der äquivalenten Menge des Thioäthers in einem Benzol-Wassergemisch in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten werden. Das Thioäther-chrom(O)-pentacarboxyl ist nur auf diesem Wege synthetisierbar. Interessanterweise können keine Unterschiede in den PMR-Spektren der drei homologen Thioäther-metall(O)-pentacarboxyle festgestellt werden, wie bei der komplexen Bindung über das Schwefelatom durchaus verständlich scheint.

Eine weitere Darstellungsmethode für Aromat-chrom(O)-tricarboxyle besteht in der Verdrängung eines Aromaten aus einem Aromat-chrom(O)-tricarboxyl mittels eines Überschusses an einem anderen Aromaten bei erhöhter Temperatur^{26, 27)} nach

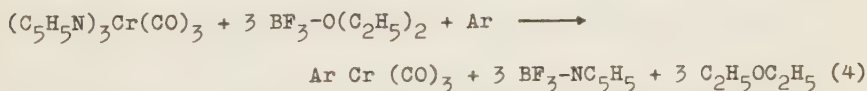


Während diese Reaktion innerhalb gewisser Grenzen variiert werden kann, ist es weiterhin in wenigen speziellen Fällen möglich,

von einem Pentacarbonylkomplex ausgehend, in dem ein Aromat mit einem als Donor fungierenden Substituenten oder Ringheteroatom die sechste Koordinationsstelle besetzt, durch thermische Behandlung ein "Umkappen" des klassisch gebundenen Liganden in eine Aromat- π -Bindung zu erzwingen^{28, 13)}, wie (3) zeigt.



Der Nachteil aller bisher beschriebenen Reaktionen ist die Notwendigkeit, relativ hohe Temperaturen, meist 160-200°C, anwenden zu müssen, die zu Zersetzung und Isomerisierung führen können. In jüngster Zeit wurde von ÖFELE²⁹⁾ eine sehr aussichtsreiche Reaktion gefunden, mit deren Hilfe bei Raumtemperatur die Einführung halogenierter Aromaten in Chrom-tricarbonyl-komplexe gelingt. Danach wird auf eine möglichst feine Suspension von Tripyridin-chrom(0)-tricarbonyl^{26, 30)} im jeweiligen halogenierten Aromat ein geringer Überschuß an Bortrifluorid-diäthylätherat zur Einwirkung gebracht. Rein formal werden durch den starken Akzeptor BF_3 die drei Pyridinmoleküle aus den Tripyridin-chrom(0)-tricarbonyl abgespalten. Das entstehende sehr reaktive Bruchstück vermag sich durch Anlagerung an den im Überschuß vorhandenen Aromaten zu stabilisieren. Neben vielerlei Zersetzungsprodukten erhält man die reinen halogenierten Benzol-chrom(0)-tricarbonyl in recht befriedigenden Ausbeuten durch chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.



Zur Darstellung der für die PMR-Untersuchung benötigten Komplexe wurden die Reaktionen (1) und (4) angewandt.

2.3) Wahl geeignet substituierter Benzolderivate.

In den nachfolgenden Ausführungen sollen die elementaren Grund-

lagen der Hochauflösungs-PMR-Spektroskopie nicht berücksichtigt werden. Es sei hier dafür auf einige einführende Beschreibungen hingewiesen 31, 32, 33, 34).

Die PMR-Spektren liefern in erster Linie zwei den Chemiker interessierende Parameter:

1) Die "chemische Verschiebung" ist der Unterschied der Absorptionslinienpositionen von Protonen in verschiedenen molekularen Umgebungen. Meist mißt man die Entfernung der Signale von einem Bezugssignal, im allgemeinen von Tetramethylsilan (TMS), aus. Die chemische Verschiebung ist ein Maß für die "Abschirmung" von einem Proton in einer bestimmten molekularen Umgebung. Die Abschirmung wird durch die Elektronen des Moleküls verursacht. Das angelegte magnetische Feld induziert Elektronenbewegungen, die die effektive Feldstärke am Proton charakteristisch verändern. Diese Effekte sind der Feldstärke H_0 direkt proportional. Sind zwei Protonen mit den Abschirmungskonstanten σ_A und σ_B behaftet, so ist die chemische Verschiebung zwischen A und B

$$\delta_{AB} = \sigma_A - \sigma_B \quad (5)$$

Wenn die Entfernung der Linien von A und B n Hertz ist und ν die Gerätefrequenz (60 MHz), so gilt

$$n = \nu \delta_{AB} \quad (6)$$

2) Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten, die die Wechselwirkung zwischen Protonen ausdrücken. Sie geben Hinweise auf die Stellung von Kernen zueinander, sowie auf Elektronendichten zwischen diesen.

Auf weitere Parameter wie Linienbreiten, die die Bestimmung von Relaxationszeiten ermöglichen sei hier nicht näher eingegangen.

Um für ein Molekül möglichst viele PMR-Parameter bestimmen zu können, muß dessen Aufbau bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Es darf weder zu hohe, noch zu niedere Symmetrie aufweisen. Bei

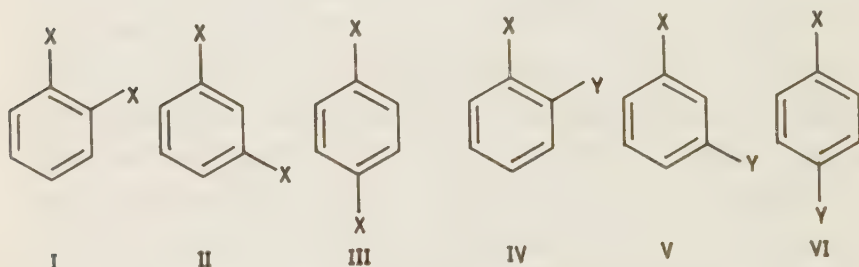
hochsymmetrischen Molekülen z.B. Methan, Benzol, oder Ferrocen besteht das PMR-Spektrum nur aus einer scharfen Linie, die die identische Abschirmung aller Protonen, d.h. ihre vollkommene Gleichwertigkeit anzeigt. Die Position dieser Linie gibt bezogen auf einen beliebigen Bezugspunkt, meist TMS, die relativen chemischen Verschiebungen an. Wie groß jedoch die Proton-Proton-Kopplung zwischen den einzelnen Protonen ist, kann nicht bestimmt werden. Bei stark unsymmetrischen Molekülen ist andererseits das PMR-Spektrum meist so linienreich und kompliziert, daß, wenn z.B. keine Doppelresonanzeinrichtung zur Entkoppelung der verschiedenen Protonensorten zur Verfügung steht, weder die chemischen Verschiebungen, noch die Kopplungskonstanten der verschiedenen Protonensorten ermittelt werden können.

Für die Untersuchung der Änderung von Benzolderivaten durch Einbeziehung in einen π -Komplex mittels der PMR-Spektroskopie, mußten geeignet substituierte Benzole gefunden werden, die einerseits π -Komplexbindung mit der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe eingehen und deren PMR-Spektren andererseits einer genauen Analyse zugänglich sind.

Monosubstituierte Benzole verfügen noch über 5 Ringprotonen, die ein $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}$ -Spinsystem darstellen ³¹⁾. Solch ein System zeigt je nach der Größe der Unterschiede der chemischen Verschiebungen der drei Protonensorten untereinander und den zwischen den Protonen wirkenden Spin-Spin-Kopplungen ein aus mehreren hundert, eng neben- und aufeinanderliegenden Linien bestehendes PMR-Spektrum ^{35, 36)}. Hier ist eine genaue Bestimmung der chemischen Verschiebungen der drei Protonensorten ohne Doppelresonanzstudien mit sehr großen Schwierigkeiten verbunden. Kopplungskonstanten können meist gar nicht bestimmt werden. Teilweise wurde die willkürliche und recht fragwürdige Annahme gemacht ^{36, 37)}, daß das intensivste Signal eines solchen komplizierten Liniensystems, dem-

jenigen des zum Substituenten p-ständigen Protons entspricht.

Betrachtet man die polysubstituierten Benzole, so sind zunächst vom disubstituierten Benzol sechs verschiedene Verbindungstypen auf ihre Eignung für eine genaue PMR-Analyse zu untersuchen.



Von diesen können wir unter Berücksichtigung der jeweiligen Ring-Protonenspinsysteme folgende PMR-Spektren erwarten:

- I Die beiden identischen Spinpaare bilden ein gut analysierbares A_2B_2 -System, falls die beiden Substituenten X sich von den Protonen elektronisch stark unterscheiden. Das Spektrum liefert dann alle gewünschten PMR-Parameter.
- II Die vier Ringprotonen sind in drei verschiedene Sorten aufgespalten. Das A_2BC -System liefert fast ein so schwierig und damit meist notwendigerweise ungenau analysierbares Spektrum, wie das A_2B_2C -System der monosubstituierten Benzole.
- III Die vier Ringprotonen sind hier identisch und geben nur zum Erscheinen einer Linie Anlaß. Die chemische Verschiebung ist daraus unmittelbar zu entnehmen, Kopplungskonstanten können jedoch nicht ermittelt werden.
- IV, V Die beiden Verbindungstypen sind einer Analyse am wenigsten zugänglich, da jeweils vier verschiedene Protonensorten vorliegen, die ein kompliziertes Spektrum ergeben.
- VI Zwei identische Spinpaare analog I.

Höher substituierete Benzole zeigen keine PMR-spektralanalytischen Vorteile, vielmehr kommen hier sterische Effekte, die die eigentlichen elektronischen Substituenteneinflüsse überdecken, stärker zum Tragen. Ferner sind diese Verbindungen schwieriger rein zugänglich als disubstituierte Benzolderivate.

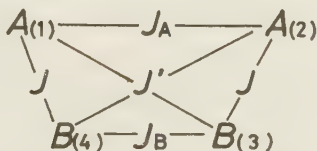
Die PMR-spektroskopischen Vorteile, die von den disubstituierten Benzolen der Typen I und VI zu erwarten waren, ließen es sinnvoll erscheinen, Vertreter dieser Klassen näher zu untersuchen und ihr Verhalten bei der Einführung in einen Übergangsmetall-Komplex zu analysieren.

2.4) Theorie des A_2B_2 -Spin-Systems.

Die erste Theorie für ein System zweier nichtäquivalenter Spinpaare wurde für den A_2X_2 -Fall ³¹⁾, d.h. für große Werte der chemischen Verschiebung zwischen den beiden Kernsorten im Vergleich zu den Kopplungskonstanten entwickelt ³⁸⁾ und später auf das A_2B_2 -System, mit chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der gleichen Größenordnung, ausgedehnt ³⁹⁾.

Damit das in den folgenden Kapiteln beschriebene Vorgehen bei der Analyse von A_2B_2 -Systemen verständlich wird, soll die Theorie hierfür in kurzen Zügen abgehandelt werden.

ν_A und ν_B seien die chemischen Verschiebungen der beiden verschiedenen Protonensorten, wobei vereinbarungsgemäß ν_A größer als ν_B sein soll. Bei symmetrischer Anordnung der beiden Spinpaare



sind vier verschiedene Kopplungskonstanten denkbar: J , J' , J_A , J_B .

Zustand	F_z	Symbol	Funktion	Matrixelemente	
				diagonal	nicht diagonal
1	2	s_z	$aaaa$	$v_A + v_B + \frac{N}{2}$	$(1s_1 H 2s_1) = \frac{N}{2}$
2	1	$1s_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)aa$	v_B	
3	1	$2s_1$	$\alpha\alpha\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	v_A	$(1s_1 H 2s_1) = \frac{1}{2}$
4	1	$1a_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)aa$	$v_B - \frac{K}{2} - \frac{M}{2}$	
5	1	$2a_1$	$\alpha\alpha\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$v_A - \frac{K}{2} - \frac{M}{2}$	
6	0	$1s_0$	$\beta\beta aa$	$-v_A + v_B - \frac{N}{2}$	$(1s_0 H 2s_0) = 0$ $(2s_0 H 3s_0) = \frac{1}{2}$
7	0	$2s_0$	$\alpha\alpha\beta\beta$	$v_A - v_B - \frac{N}{2}$	$(1s_0 H 3s_0) = \frac{1}{2}$ $(2s_0 H 4s_0) = \frac{N}{2}$
8	0	$3s_0$	$\frac{1}{2}(\alpha\beta - \beta\alpha)(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-K$	$(1s_0 H 4s_0) = \frac{N}{2}$ $(3s_0 H 4s_0) = \frac{1}{2}$
9	0	$4s_0$	$\frac{1}{2}(\alpha\beta + \beta\alpha)(\alpha\beta + \beta\alpha)$	0	
10	0	$1a_0$	$\frac{1}{2}(\alpha\beta + \beta\alpha)(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-\frac{K}{2} + \frac{M}{2}$	$(1a_0 H 2a_0) = \frac{1}{2}$
11	0	$2a_0$	$\frac{1}{2}(\alpha\beta - \beta\alpha)(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$-\frac{K}{2} - \frac{M}{2}$	
12	-1	$1s_{-1}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)\beta\beta$	$-v_B$	$(1s_{-1} H 2s_{-1}) = \frac{1}{2}$
13	-1	$2s_{-1}$	$\beta\beta\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$-v_A$	
14	-1	$1a_{-1}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)\beta\beta$	$-v_B - \frac{K}{2} - \frac{M}{2}$	$(1a_{-1} H 2a_{-1}) = -\frac{1}{2}$
15	-1	$2a_{-1}$	$\beta\beta\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-v_A - \frac{K}{2} - \frac{M}{2}$	
16	-2	s_{-2}	$\beta\beta\beta\beta$	$-v_A - v_B + \frac{N}{2}$	

Tab. 1 Basisfunktionen und Elemente der Matrix des Hamiltonoperators für vier Kerne A_2B_2 .

Zustand	Energie	Wellenfunktion
s_2	$v_A - v_B - \frac{N}{2}$	s_2
$1s'_1$	$\frac{1}{2}(v_A - v_B) - \frac{1}{2}(\delta v^2 - N^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1s_1)\cos\Phi - (2s_1)\sin\Phi$
$2s'_1$	$\frac{1}{2}(v_A - v_B) - \frac{1}{2}(\delta v^2 - N^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1s_1)\sin\Phi - (2s_1)\cos\Phi$
$1a'_1$	$\frac{1}{2}(v_A - v_B) - \frac{K}{2} - \frac{1}{2}((\delta v - M)^2 - L^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1a_1)\cos\psi - (2a_1)\sin\psi$
$2a'_1$	$\frac{1}{2}(v_A - v_B) - \frac{K}{2} - \frac{1}{2}((\delta v - M)^2 - L^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1a_1)\sin\psi - (2a_1)\cos\psi$
$1a'_0$	$-\frac{K}{2} - \frac{1}{2}(M^2 - L^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1a_0)\cos\theta_a - (2a_0)\sin\theta_a$
$2a'_0$	$-\frac{K}{2} - \frac{1}{2}(M^2 - L^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1a_0)\sin\theta_a - (2a_0)\cos\theta_a$
$1a'_{-1}$	$-\frac{1}{2}(v_A - v_B) - \frac{K}{2} - \frac{1}{2}((\delta v - M)^2 - L^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1a_{-1})\cos\psi - (2a_{-1})\sin\psi$
$2a'_{-1}$	$-\frac{1}{2}(v_A - v_B) - \frac{K}{2} - \frac{1}{2}((\delta v - M)^2 - L^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1a_{-1})\sin\psi - (2a_{-1})\cos\psi$
$1s'_{-1}$	$-\frac{1}{2}(v_A - v_B) - \frac{1}{2}(\delta v^2 - N^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1s_{-1})\cos\Phi - (2s_{-1})\sin\Phi$
$2s'_{-1}$	$-\frac{1}{2}(v_A - v_B) - \frac{1}{2}(\delta v^2 - N^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1s_{-1})\sin\Phi - (2s_{-1})\cos\Phi$
s_{-2}	$-v_A - v_B - \frac{N}{2}$	s_{-2}

Tab. 2 Explizite Ausdrücke für Energien und Wellenfunktionen für vier Kerne A_2B_2 .

	Übergang	Energie	Intensität
1.	$1s'_1 \quad s'_2$	$\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}(\delta v^2 + N^2)^{\frac{1}{2}}$	$1 - \sin 2\Phi$
2.	$1s'_0 \quad 1s'_1$		
3.	$s_{-2} \quad 1s'_{-1}$	$-\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}(\delta v^2 + N^2)^{\frac{1}{2}}$	$1 + \sin 2\Phi$
4.	$1s'_{-1} \quad 2s'_0$		
5.	$3s'_0 \quad 2s'_1$		
6.	$2s'_{-1} \quad 4s'_0$		
7.	$4s'_0 \quad 2s'_1$		
8.	$2s'_{-1} \quad 3s'_0$		
9.	$2a'_0 \quad 2a'_1$	$\frac{1}{2}((\delta v + M)^2 + L^2)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\sin^2(\theta_a - \psi_a)$
10.	$2a'_{-1} \quad 1a'_0$	$\frac{1}{2}((\delta v - M)^2 + L^2)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\cos^2(\theta_a + \psi_a)$
11.	$1a'_0 \quad 2a'_1$	$\frac{1}{2}((\delta v + M)^2 + L^2)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\cos^2(\theta_a - \psi_a)$
12.	$2a'_{-1} \quad 2a'_0$	$\frac{1}{2}((\delta v - M)^2 + L^2)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\sin^2(\theta_a + \psi_a)$

Tab. 3 Energien und Intensitäten der A-Übergänge für vier Kerne A_2B_2 . Die Energien sind auf $1/2(v_A + v_B)$ bezogen.

Letztere werden zu den Größen

$$\begin{aligned} K &= J_A + J_B; & L &= J - J'; \\ M &= J_A - J_B; & N &= J + J'; \end{aligned} \quad (7)$$

umgeformt. Die in Tab. 1 aufgeführten Basisfunktionen der vier Protonen (Kernspin $I = \frac{h}{2\pi}$) sind mit (s) bezeichnet, wenn sie symmetrisch, und mit (a), wenn sie antisymmetrisch bezüglich der Spiegelung an der Symmetrieebene, die sich durch das Spinsystem legen läßt, sind. Daraus lassen sich nach quantenmechanischen Rechenregeln ⁴⁰⁾ die Matrixelemente des gesamten Hamiltonoperators errechnen, die mit den zugehörigen Wellenfunktionen die Energien der einzelnen Spinzustände nach der allgemeinen Gleichung

$$E_i = \frac{\int \phi_i H_i \phi_i d\tau_i}{\int \phi_i \phi_i d\tau_i} \quad (8)$$

liefern. In Tab. 1 gibt Spalte 2 die Gesamtspinkomponente jedes Zustands in der z-Richtung an (F_z), die Spalte 3 die Funktions-symbole, Spalte 4 enthält die Basisfunktionen in der allgemein üblichen, gekürzten Schreibweise. α ist die Wellenfunktion für einen Kern mit $I_z = +1/2$, β mit $I_z = -1/2$. Die ersten beiden Teilfunktionen entsprechen den Protonen A, die dritte und vierte den Protonen B. Da verschiedene Funktionen der gleichen Rasse angehören, treten neben den diagonalen Matrixelementen des Hamiltonoperators auch nichtdiagonale Elemente auf, die verschieden von Null sind (Spalte 6). Die 4 Zustände der Rasse s_0 sind durch eine Anzahl formal verschiedener, aber äquivalenter Basisfunktionen beschreibbar. In Tab. 1 sind 4 besonders einfache Funktionen davon angegeben.

Tab. 2 gibt die expliziten Ausdrücke der Energien und Wellenfunktionen für den A_2B_2 -Fall an, d.h. wenn die Basisfunktionen, die einer Rasse angehören, untereinander ausgetauscht werden können, (miteinander mischen). Die s_0 Funktionen bilden eine 4×4 Säkular-

gleichung, die nicht mehr einfach explizite Lösungen liefert; wohl ist es aber möglich die übrigen Säkulardeterminanten, die maximal 2. Ordnung sind, zu lösen. Um die neuen Wellenfunktionen einfach auszudrücken, definiert man vorteilhaft die Winkel Θ_a , Φ , Ψ_+ und Ψ_- wie folgt:

$$\cos 2\Theta_a : \sin 2\Theta_a : 1 = M : L : (M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$\cos 2\Phi : \sin 2\Phi : 1 = \delta v : N : (\delta v^2 + N^2)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$$\cos 2\Psi_{\pm} : \sin 2\Psi_{\pm} : 1 = (\delta v \pm M) : L : ((\delta v \pm M)^2 + L^2)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

wobei

$$v_A - v_B = \delta v \quad \delta v^2 = (\delta v)^2 \quad (12)$$

ist.

Tab. 3 gibt die erlaubten Übergänge eines Spinpaares relativ $1/2(v_A + v_B)$ an. Die Übergänge des anderen Spinpaares sind symmetrisch dazu zu denken. Für die Übergänge 2, 4, 5, 6, 7, 8 fehlen die expliziten Energiewerte der s_0 -Zustände, daher sind in Tab. 3 keine Übergangsenergien angegeben.

2.5) Analyse von beobachteten A_2B_2 -Systemen.

Die beiden disubstituierten Benzole der Typen I und VI enthalten je zwei Spinpaare. Die Ringprotonen sind so angeordnet, daß sich senkrecht zur Benzolebene eine Symmetrieebene durch das Molekül legen läßt. Die in 2.4) angegebenen Beziehungen sind in beiden Fällen anwendbar.

Die Unterschiede zwischen I und VI sind lediglich quantitativer Art. Die vier möglichen Kopplungskonstanten stehen in verschiedenen Verhältnissen zueinander. In I ist J und J_B (J_A) groß gegenüber J' , am kleinsten ist J_A (J_B). In VI hingegen ist J

groß gegenüber J_A und J_B , den kleinsten Wert hat hier J' . Bisher angegebene Kopplungskonstanten der Ringprotonen von Benzolderivaten bewegen sich nämlich in den folgenden Größenordnungen:

ortho	6 - 9 Hz
meta	2 - 3 Hz
para	1 Hz

41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48).

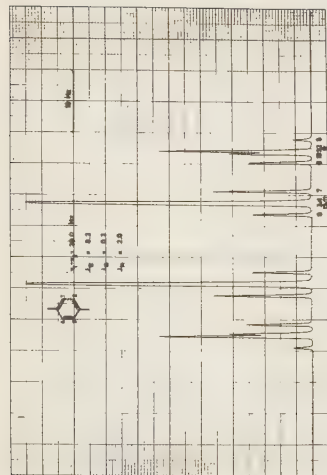
2.5.1) Para-disubstituierte Benzole.

Ist die chemische Verschiebung zwischen den beiden Protonensorten hinreichend groß, so gleicht das Halbspektrum auf den ersten Blick einem AB-Halbspektrum, bestehend aus zwei Linien. (Abb. 1a) Jede dieser Linien wird auf beiden Seiten von zwei kleineren Linien begleitet. Aus den Tab.2 und 3 ist ersichtlich, daß die Übergänge 1, 2 und 3, 4 mit der größten Intensität erwartet werden können. Lagemäßig fallen 1 und 2, bzw. 3 und 4 nahezu zusammen, besonders im Grenzfall A_2X_2 sind sie identisch. Die beiden intensivsten Linien können somit als 1, 2 bzw. 3, 4-Übergänge bezeichnet werden.

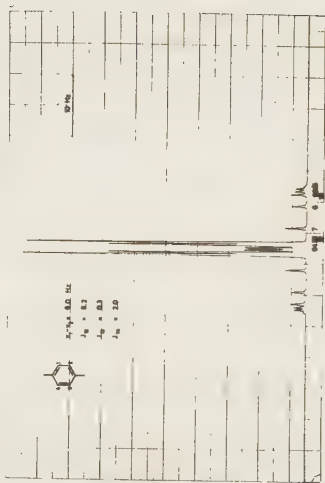
Da die meta-Kopplungskonstanten in p-disubstituierten Benzolen etwa gleiche Werte haben folgt $M = J_A - J_B = 0$. Das bedeutet aber, daß die Übergänge 9 und 10, bzw. 11 und 12 gleich groß werden. Da aber ferner L und N nahezu gleich groß sind, - J' ist mit 0.3 - 0.6 Hz viel kleiner als $J = 7 - 8$ Hz - müssen die Übergänge 9, 10 bei 1,2 und die Übergänge 11, 12 bei 3, 4 erscheinen. Tatsächlich beobachtet man zwischen den beiden Hauptlinien, jeweils nahe benachbart, eine schwächere Linie. Bei verschiedenen Vorzeichen von J und J' liegen diese Übergänge naturgemäß jeweils am äußeren Rand der Hauptlinien.

Die verbleibenden 4 Linien sind demnach die Übergänge 5, 6, 7 und 8. Deren Energie kann nur im A_2X_2 -Fall explizit berechnet

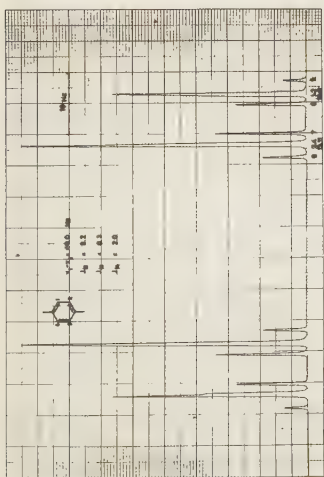
1 b



1 d



1 a



1 c

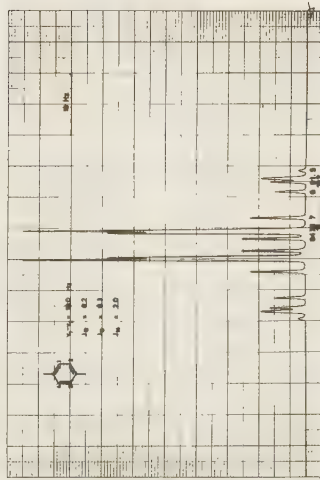


Abb. 1 Theoretische Spektren p-disubstituierter Benzole.
Bei gleichen Kopplungskonstanten wird die chemische Verschiebung zwischen A und B sukzessive verkleinert.
 $J_{12} = J_{34}$; $J_{13} = J_{24}$; $J_{14} = J_{23}$.

werden. Die richtige Zuordnung der Linien zu bestimmten Übergängen wird dadurch möglich. Bei dem Übergang zum A_2B_2 -Fall ist die Zuordnung analog zu treffen, die genaue Energie ist aber nicht mehr in einer analytisch geschlossenen Form erhältlich. Die Abstände zwischen 5 und 6, sowie zwischen 7 und 8 sind ein ungefähres Maß für K. Die endgültige Festlegung der Größen J_A und J_B ist durch ein Näherungsverfahren zu erreichen.

Die Linien 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11 und 12 liefern die Werte für J , J' und $(V_A - V_B)$, die Linien 5, 6, 7, 8 näherungsweise J_A und J_B . Damit sind sämtliche vorläufige Parameter des A_2B_2 -Systems bekannt. Zur Überprüfung ihrer Richtigkeit wird für diese Werte mittels eines FORTRAN-Rechenprogramms FREQUINT IV ^{*)} auf einer IBM 7090 das theoretische Spektrum errechnet, dessen Diagramm sich bei richtiger Parameterwahl mit dem beobachteten Spektrum deckt. Tritt eine Übereinstimmung nicht auf, so kann meist mit einer einzigen Korrektur das theoretische Spektrum mit dem beobachteten zur Deckung gebracht werden.

Rücken die beiden Hälften des A_2X_2 Spektrums (Abb. 1 a) zusammen (Abb. 1 b, c, d), so gewinnen die mehr zur Systemmitte stehenden Linien auf Kosten der randständigen an Intensität.

Welcher Protonensorte J_A und welcher J_B zugeordnet werden können ist nicht entscheidbar, da die Vertauschung der Werte, wenn

$$J_A \neq J_B$$

keine Änderung des theoretischen Spektrums verursacht.

Da das PMR-Spektrum eines p-disubstituierten Benzols aus zwei vollkommen symmetrischen Hälften besteht, kann eine Zuordnung der beiden Signalhälften zu den richtigen Protonensorten nicht von vornherein erfolgen, sondern nur durch die Abwägung des elektronischen Charakters der beiden verschiedenen Substituenten mit

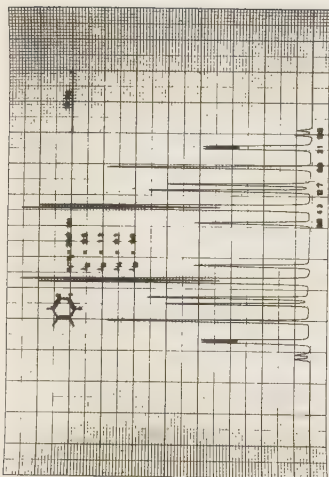
^{*)} An dieser Stelle sei Herrn Prof. A.A.Bothner-By, Mellon-Institut, für die Überlassung des Rechenprogramms herzlich gedankt.

mehr oder weniger großer Wahrscheinlichkeit geschätzt werden. Diese Zuordnung ist jedoch problematisch, da die chemischen Verschiebungen von Ringprotonen nicht immer allein von der unterschiedlichen elektronischen Wirkung der beiden Substituenten abhängen. Meist erscheint das Signal der zu einer mehr elektronenziehenden Gruppe, -die Hammettkonstanten ⁴⁹⁾ der Ringsubstituenten sind ein Maß für den elektronischen Charakter - o-ständigen Protonen bei niedrigeren Feldstärken, als das Signal der m-ständigen Protonen, da der Elektronenabzug in der ortho-Stellung am wirksamsten ist. Ausnahmen von dieser Regel sind jedoch durchaus bekannt.

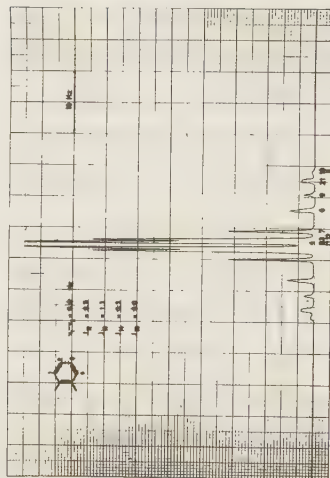
Eine gezielte Deuterierung des Ringes kann hier weiterhelfen, doch gibt es eine einfachere Methode, die allerdings nur auf eine kleine Anzahl von p-disubstituierten Benzolen angewandt werden kann. Enthält nämlich einer der beiden Substituenten Protonen, z.B. die Gruppen OCH_3 , CHO und CH_3 , so koppeln diese mit den zu den Gruppen o-ständigen Ringprotonen in stärkerem Ausmaß, als mit den beiden m-ständigen Protonen. Das bedeutet, daß die Signale der ersteren eine weitere Feinaufspaltung erfahren (Abb. 3), als die der letzteren. Dadurch ist eine vollkommen eindeutige Zuordnung der Signale möglich.

Diese Feinaufspaltung, bzw. Bandenverbreiterung hat aber auch unmittelbare Nachteile. Die Linien 9, 10 und 11, 12, aus deren Lage J' , d.h. die Kopplungskonstante zwischen zwei p-ständigen Ringprotonen bestimmt werden kann, werden nicht mehr aufgelöst. In anderen Benzolderivaten wurden diese Kopplungskonstanten zu 0.4 - 0.6 Hz bestimmt. Die Genauigkeit der experimentellen Bestimmung der Kopplungskonstanten beträgt ± 0.1 Hz. Somit bedingt die Annahme dieser Kopplungskonstante mit 0.4 Hz keinen ins Gewicht fallenden Fehler.

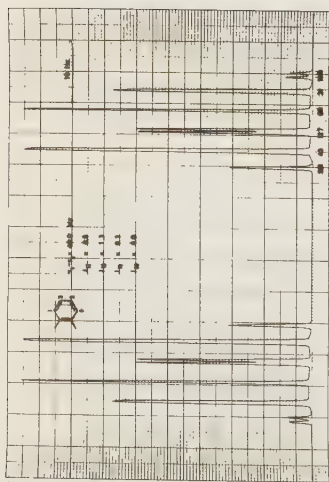
2 b



2 d



2 a



2 c

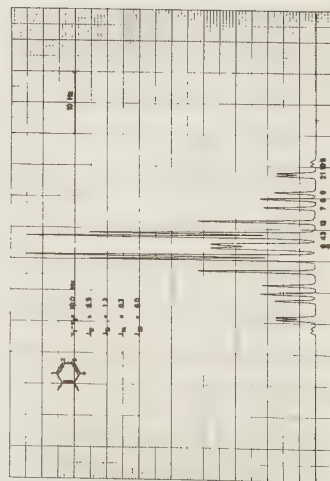


Abb. 2 Theoretische Spektren o-disstituierter Benzole.
Bei gleichen Kopplungskonstanten wird die chemische Verschiebung zwischen A und B sukzessive verkleinert.
 $J_{12} = J_{34}; J_{13} = J_{24}; J_{14} \neq J_{23}.$

Als protonenhaltige Gruppe wurde bei den folgenden Untersuchungen die Methylgruppe verwendet, die mit den zu ihr o-ständigen Ringprotonen Spin-Spin-Wechselwirkungen von etwa 0.7 Hz aufweist. Mit den m-ständigen Protonen ist die Wechselwirkung nur in der Größenordnung von 0.3 Hz.

Da die Größe von J' nicht genau bestimmt werden kann, sollen im folgenden beim Vergleich von freien und komplex gebundenen Benzolderivaten die Größen N und K verwendet werden, die mit grosser Genauigkeit festzulegen sind.

2.5.2) Ortho-disubstituierte Benzole.

Untersucht man die PMR-Spektren ortho-disubstituierter Benzole des Typs I, so stellt man meist nur eine sehr geringe Aufspaltung der Ringprotonensignale fest, die auf eine nur geringe magnetische Nichtäquivalenz der beiden Protonenpaare schließen läßt. Es wurden die PMR-Spektren von Veratrol, o-Xylol, o-Phenylendiamin, o-Dichlorbenzol und Phthalsäuredimethylester aufgenommen. Nur bei den beiden zuletzt aufgeführten Verbindungen ist eine Aufspaltung der Ringprotonensignale zu beobachten.

Günstiger liegen die Verhältnisse beim Naphthalin, das man im weiteren Sinn ebenfalls als o-disubstituiertes Benzol bezeichnen kann. Hier beobachtet man eine beträchtliche Aufspaltung der Signale der 1, 4 und 2, 3 Protonen.

Die Analyse eines solchen Spektrums sei kurz erläutert. Die intensivsten Linien, die bei größerem Abstand der beiden Halbspektren voneinander auftreten sind wiederum die Übergänge 1, 2 bzw. 3, 4. (Abb. 2 a) Die Übergänge 9, 10 bzw. 11, 12, die beim p-disubstituierten Benzol zusammenfallen, müssen nunmehr getrennt erscheinen, da J_A (J_B) viel größer ist als J_B (J_A). M kann demzufolge nicht Null werden. Aus den Tab. 2 und 3 ist ersichtlich, daß die Übergänge 9 und 12 zwischen den Linien 1, 2 und 3, 4 er-

scheinen müssen, die Übergänge 10 und 11 jedoch außerhalb dieses Bereichs fallen. Etwa an der gleichen Stelle an der die Linien 11, 12, 9 und 10 erscheinen, liegen auch die Übergänge 8, 7, 6 und 5. Mitunter fallen die Übergänge 9 und 6 zusammen, wodurch ein scheinbar intensiveres Signal resultiert, als es 1, 2 ist.

Die Übergänge 1, 2 und 3, 4 liefern wie in 2.5.1) die Größe N , sowie $(\nu_A - \nu_B)$. 10 und 12, wie auch 9 und 11 lassen sich zur Bestimmung der Größen L und M heranziehen. Im allgemeinen ist das Paar 9, 11 günstiger, da 11 eine mittelpunktsnahe Linie ist und dadurch intensiver auftritt, als der weiter vom Systemmittelpunkt entfernte Übergang 10. Die Übergänge 9 und 12 zeigen hingegen etwa die gleiche Intensität.

Somit bleibt nur noch die Größe K unbestimmt. Die Kopplungskonstante zwischen den 1- und 4-ständigen Protonen muß daher geschätzt werden. Wenn alle übrigen Parameter zu einer theoretischen Berechnung des Spektrums verwendet werden, lassen sich mit Werten von 0.2 bis 0.5 Hz für J_A (J_B) die besten Übereinstimmungen mit den beobachteten Spektren erhalten.

Rücken die beiden Hälften des Spektrums zusammen, stellt man eine analoge Änderung wie bei den p-disubstituierten Benzolen fest. (Abb. 2 b, c, d).

Die Zuordnung der beiden Systemhälften zu bestimmten Protonensorten ist leicht zu bewerkstelligen, da die 1, 4-ständigen Protonen der beiden Naphthalinringe miteinander koppeln und daraus eine merkliche Verbreiterung der entsprechenden Signale resultiert. Auf weitere Besonderheiten des Naphthalinsystems wird später noch eingegangen werden.

Von den Naphthalinderivaten werden zweckmäßigerweise die symmetrischen an einem Ring in 1, 4 oder 2, 3 Stellung disubstituierten Verbindungen untersucht. Der unsubstituierte Ring liefert dann ein A_2B_2 -

PMR-Spektrum, die beiden Ringprotonen des substituierten Ringes sind identisch und zeigen mangels einer merklichen Kopplung mit den A_2B_2 -Protonen nur ein scharfes Signal.

Es liegt auf der Hand, daß alle PMR-Parameter nur im unsubstituierten Ring bestimmt werden können. Tritt ein Übergangsmetall in den substituierten Ring, so sind die Veränderungen, die im freien und unsubstituierten Ring zu erwarten sind nur klein. Bei Komplexbindung des unsubstituierten Rings sind zwar dessen Änderungen anhand sämtlicher Parameter zu studieren, doch sind darauf die Einflüsse der Substituenten des Nachbarrings nur sehr klein.

Die direkten Substituenteneinflüsse auf eine π -Bindung können nur an den p-disubstituierten Benzolen unverfälscht erhalten werden.

2.6) Chemische Verschiebungen von Protonen.

Im Gegensatz zu anderen kernmagnetisch aktiven Kernen, ist die theoretische Deutung der chemischen Verschiebung von Protonen ungleich schwieriger. Die Gründe hierfür sind darin zu sehen, daß die Unterschiede der chemischen Verschiebungen aller möglichen Protonensorten wesentlich geringer sind als bei verschiedenen gebundenen anderen Kernen. Dies resultiert aus der vergleichsweise großen "Nacktheit" des Protons, in dessen unmittelbarer Nähe sich immer wesentlich weniger Elektronen befinden, als bei anderen Kernen. Ferner erlaubt der Elektronenmangel am Ort des Protons eine Einwirkung von Strömen auf dieses, die in einem anderen Teil des Moleküls durch das angelegte Magnetfeld induziert werden. Die Polarität einer Proton-X-Bindung kommt daher nicht so unverfälscht in dessen chemischer Verschiebung zum Ausdruck, wie dies beispielsweise bei einer Fluor-X-Bindung der Fall ist. Nachbaranisotropieeffekte wirken eher auf das ungeschützte Proton ein, als auf den durch mindestens 9 Elektronen abgeschirmten Fluorkern.

2.6.1) Untersuchungen an p-disubstituierten Benzolen.

Para-disubstituierte Benzole waren schon verschiedentlich Gegenstand PMR-spektroskopischer Untersuchungen. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet ⁴¹⁾ führten allerdings zu Ergebnissen, die - rückblickend betrachtet - durch ungünstige experimentelle Bedingungen verfälscht waren. Die Auflösung der PMR-Spektrometer war recht gering, und die Substanzen wurden bei unterschiedlichen, meist zu hohen Konzentrationen, sowie in verschiedenen Lösungsmitteln vermessen. Die beobachteten chemischen Verschiebungen der Ringprotonen leiden naturgemäß an diesen Mängeln sehr stark.

Die bessere Aufnahmetechnik erlaubte es kurze Zeit später, gewisse Gesetzmäßigkeiten der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen in Abhängigkeit von den Substituenten zu finden. Durch Vergleich einer großen Anzahl von Benzolderivaten wurde gefunden, daß man die Einflüsse der Substituenten auf die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen als Konstanten beschreiben kann ⁵¹⁾:

$$\begin{aligned}\delta_{o,X} &= S_{o,X} + S_{m,Y} \\ \delta_{o,Y} &= S_{o,Y} + S_{m,X}\end{aligned}\quad (13)$$

$\delta_{o,X}$ ist die chemische Verschiebung in ppm, der zu einem Substituenten X o-ständigen Protonen. Entsprechend ist die chemische Verschiebung der zu einem Substituenten Y o-ständigen Protonen $\delta_{o,Y}$, wenn eine Verbindung p-X-C₆H₄-Y betrachtet wird. Die chem. Verschiebungen lassen sich nun in zwei Summanden zerlegen, wobei S_o den konstanten Einfluß des o-ständigen Substituenten und S_m den des m-ständigen auf die chemische Verschiebung darstellt. Als Bezugspunkt wird das Signal der Benzolprotonen gewählt. Aus den Werten von X-C₆H₄-Y und Y-C₆H₄-Z kann die chemische Verschiebung der Ringprotonen einer dritten Verbindung X-C₆H₄-Z mit großer Genauigkeit berechnet werden. Die absolute Größe der Summanden S

kann aus m-disubstituierten Benzolen des Typs II ermittelt werden. In jüngster Zeit wurde für eine größere Anzahl von Substituenten eine Bestimmung der beiden Konstanten S_o und S_m durchgeführt 52).

Relation (13) wurde noch weiter verfeinert 53) zu

$$\delta = d_o(R_1) + \gamma(R_1) \cdot d_m(R_4), \quad (14)$$

wobei δ die chemische Verschiebung eines Protons in o-Stellung zum Substituenten R_1 und in m-Stellung zum Substituenten R_4 ist. d_o und d_m sind charakteristische o- und m-Abschirmparameter der Substituenten, die γ -Werte sind empirische Konstanten, die sich in der Größenordnung 0.7 und 1.2 (dimensionslos) bewegen.

Die beiden Untersuchungen 51) und 53) zeigten, daß die Wirkung von Substituenten am Benzol auf die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen immer konstant ist. Wir werden diese Relation auch an einigen Aromat-chrom(O)-tricarbonylkomplexen überprüfen. Ferner konnten gewisse Beziehungen zwischen den Hammett'schen Konstanten 49) der Substituenten und deren Abschirmparametern festgestellt werden.

2.6.2) Qualitative Erklärung der Verschiebungsänderung von Ringprotonen durch Komplexbildung.

Wenn wir als einfachsten Vertreter der behandelten π -Komplexe das Benzol-chrom(O)-tricarbonyl betrachten, so kann der hier interessierende Molekülbereich, der von dem komplex gebundenen Benzol und dem Zentralmetall gebildet wird, als ein rotations-symmetrisches System von 6 Elektronen beschrieben werden, die sich im axialsymmetrischen Feld des Zentralmetalls angenähert auf einem Kreis bewegen. Für eine solche Gruppe von Elektronen kann die durch sie bewirkte Abschirmung eines Protons näherungsweise mit der folgenden Beziehung beschrieben werden 54):

$$\sigma_{av}(6) = -\frac{1}{3r^3} (3\cos^2\Theta - 1) (\chi_L - \chi_T) \quad (15)$$

$\sigma_{av}(6)$ ist dabei die Abschirmung, die ein bestimmtes Proton von den 6 Elektronen erfährt. Dabei sind die möglichen Stellungen des Moleküls im Magnetfeld berücksichtigt und in ihrer Beteiligung an der Gesamtabschirmung gemittelt. r gibt die Entfernung des Protons vom elektronischen Schwerpunkt der 6 Elektronen an und bildet mit der Symmetrieachse des Systems den Winkel Θ .

χ_L und χ_T sind schließlich die beiden richtungsabhängigen Suszeptibilitäten des rotationssymmetrischen Systems, längs der Symmetrieachse und senkrecht dazu.

Im freien Benzol, das ebenfalls ein axialsymmetrisches 6-Elektronensystem darstellt, ist die Suszeptibilität longitudinal der Symmetrieachse χ_L , d.h. senkrecht zur Molekülebene, absolut größer, als die in der Molekülebene χ_T . Da die Ringmitte als elektronischer Schwerpunkt angenommen werden muß, ist der Winkel Θ , den r mit der Symmetrieachse bildet 90° . In der Gleichung (15) wird mithin der Wert der ersten Klammer -1 . Insgesamt erhält man also eine negative Abschirmung und die Signale der Ringprotonen werden im Vergleich zu anderen sp^2 -Systemen nach niedrigeren Feldstärken verschoben.

Wird das Benzol in einen π -Komplex einbezogen, so wird, wie aus Dipolmessungen zu folgern ist (55, 56, 57), die Gesamtheit der π -Elektronen zum Metall hingezogen. Das bedeutet aber, daß der zahlenmäßige Wert von r größer wird und außerdem der Winkel Θ kleiner als 90° ist. Wenn man annimmt, daß die beiden Suszeptibilitäten durch die Komplexbildung im wesentlichen unverändert bleiben, oder - was bestimmt zutrifft - ihre Differenz weiter von der gleichen Größenordnung wie im Benzol ist, so wird die Abschirmung eines Protons am Ring, wenn der Winkel Θ nicht kleiner

als $55^{\circ} 44'$ wird, negativ und sehr klein, wenn er kleiner als $55^{\circ} 44'$ wird, sogar positiv und klein werden. Sowohl die Vergrößerung von r , als auch die Verkleinerung des Winkels Θ wirken in gleicher Richtung. Die Verkleinerung der negativen Abschirmung, oder auch eine kleine positive Abschirmung führt zu einer starken Verschiebung der Signale der Ringprotonen nach höheren Feldstärken, wenn das Benzol π -gebunden wird.

Wären Methylgruppen an das Benzol gebunden, so würde ihre Abschirmung ebenfalls zunehmen, wenn auch in wesentlich geringerem Ausmaß, als die der Ringprotonen, da bei der weiten Entfernung die Änderungen von r und Θ nicht mehr so erheblich sind.

Man kann jedoch nicht erwarten, daß das rohe Modell in der Lage ist, quantitative Ergebnisse zu liefern. Es gilt exakt nur für den Fall, daß die Elektronen des rotationssymmetrischen Systems sich punktförmig am elektronischen Schwerpunkt aufhalten. Das ist aber bei den von uns betrachteten Molekülen sicherlich nicht der Fall. Wir dürfen nur erwarten, daß es uns die Richtung der Signalverschiebung angibt, wenn ein Benzolmolekül π -gebunden wird. Jedoch, auch wenn man (15) für numerische Rechnungen verwenden wollte, sind für die Komplexverbindungen, die zur Bestimmung der Abschirmung notwendigen Meßgrößen unbekannt. Bei Benzol selbst kennt man sie und die Rechnung liefert recht gute Werte. Durch Berücksichtigung der tatsächlichen Elektronenverteilung erhält man vollkommen mit dem Experiment übereinstimmende Ergebnisse. Unter anderem nimmt man dabei an, daß sich die π -Elektronen ober- und unterhalb der Molekülebene in zwei ringförmigen Bahnen, die etwa $0.9 \overset{\circ}{\text{Å}}$ voneinander entfernt sind, bewegen. Die Gleichungen, die dieses Verhalten beschreiben, können allerdings nur noch mit Hilfe elektronischer Rechenmaschinen durchgerechnet werden ⁵⁸, 59, 60, 61).

2.6.3) Konzentrations- und Lösungsmittelleffekte.

Aromatische Verbindungen zeigen bezüglich eines externen Standards insbesondere Maße eine starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen von der Art des jeweils verwendeten Lösungsmittels und der Konzentration des Aromaten in der Probe. Es konnte gezeigt werden ³⁶⁾, daß die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen reiner Aromaten bezogen auf Wasser als äußeren Standard viel geringer sind als in hochverdünnten Lösungen, da hierbei die chemische Verschiebung der Ringprotonen im praktisch isolierten Molekül ohne gegenseitige Wechselwirkung der Aromaten erhalten wird. Die Signalverschiebung der reinen Aromaten nach höheren Feldern wird durch die hohe diamagnetische Anisotropie bedingt, die aus der Wechselwirkung der frei beweglichen ⁶²⁾ 6 π -Elektronen mit dem äußeren magnetischen Feld resultiert. Will man also vergleichbare Werte für die chemischen Verschiebungen von Ringprotonen verschiedener Aromaten erhalten, müssen möglichst verdünnte Lösungen vermessen werden. Weiterhin muß bei der Angabe der chemischen Verschiebungen eine Korrektur, die der Gesamtsuszeptibilität der Probe entspricht, berücksichtigt werden. Dieses Verfahren ist recht umständlich und mit vielen Fehlerquellen behaftet, daher wurden bald günstigere Vermessungsverfahren angegeben ⁶³⁾. So wurde gefunden, daß mäßig verdünnte Lösungen eines Aromaten in einem möglichst magnetisch isotropen Solvens, - wie etwa Tetrachlorkohlenstoff -, gegen internen Tetramethylsilan-Standard die gleichen δ -Werte für die Ringprotonen liefern, wie das obige Verfahren ³⁶⁾. TMS ist wegen seiner völligen chemischen Inertheit und magnetischen Isotropie als interner Standard besonders gut geeignet. Ferner liefert es nur ein scharfes Signal, das von zwei schwachen Satelliten begleitet ist. Neben CCl_4 werden auch Chloroform und Chloroform- d_1 als gut brauchbare Lösungsmittel an-

gegeben.

Das Verdünnungsverhalten von p-Xylol haben wir an Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff mit internem TMS überprüft. Beginnend bei einer Anfangskonzentration von 20 % wurden die Lösungen zu den nachfolgenden Messungen jeweils mit der dreifachen Lösungsmittelmenge verdünnt. Und zwar so lange, bis die Protonensignale im "Rauschen" des Spektrometers verschwanden. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Signale der aromatischen Protonen um etwa 0.6 Hz, die der Methylprotonen um 1.2 Hz nach niederen Feldern verschoben werden. Wenn man also mit dieser Meßtechnik brauchbare Werte der chemischen Verschiebungen von Protonen in verschiedenen Verbindungen erhalten will, so muß man möglichst die gleichen und relativ geringe Konzentrationen wählen. Ebenso wurde das Verdünnungsverhalten von p-Xylol-chrom(O)-tricarboxyl in Chloroform untersucht. Hier ist praktisch keine Änderung der chemischen Verschiebungen der Protonen des π -gebundenen Xylols mit steigender Verdünnung festzustellen.

Bei gleichen Konzentrationen zeigen Aromat und Aromat-chrom(O)-tricarboxyl in jeweils gleichen Lösungsmitteln verschiedenartige Änderungen der chemischen Verschiebungen. In Aceton, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sind die Verschiebungsunterschiede gering, jedoch merklich. In Benzol hingegen erfahren die Signale von Aromat-chrom(O)-tricarboxylen eine sehr viel stärkere Verschiebung nach höheren Feldern, als wie sie für einen reinen Solvateffekt zu erwarten wäre. Die höhere Abschirmung dürfte neben dem Lösungsmittelleffekt auf eine Auflagerung des Benzols auf den Komplex zurückzuführen sein, wie sie von Charge-transfer-Komplexen bekannt ist ⁶⁴⁾. Aus der starken Änderung der Dipolmomente von Aromat-chrom(O)-tricarboxylen in Lösungsmitteln mit Donoreigenschaften, wie Benzol und Dioxan, wird ebenfalls eine solche

Auflagerung gefolgert 55).

Die Größe des Lösungsmittelleffektes bei je einem beliebigen Vertreter der beiden untersuchten Verbindungsklassen ist der Tab. 4 zu entnehmen.

Tab. 4

$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ Cr (CO)₃, 100 mg in 0.50 ml Lösungsmittel
chem. Verschiebung gegen i. TMS in Hz.

Lösungsmittel	Ringprotonen	Methylprotonen
Chloroform	316.5	127.0
Aceton	330.3	127.6
Benzol	245.4	67.0

$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$, 100 mg in 0.50 ml Lösungsmittel, i. TMS.

Lösungsmittel	Ringprotonen	Methylprotonen	Methoxyprotonen
CCl ₄	408.0	133.0	217.5
Chloroform-d ₁	415.5	135.7	224.0

Die freien Aromaten wurden allgemein in CCl₄ vermessen, da dieses Lösungsmittel die chemischen Verschiebungen am wenigsten verfälscht. Wegen der Schwerlöslichkeit der Aromat-chrom(O)-tricarboxyle in CCl₄, wurde zur Aufnahme ihrer PMR-Spektren Chloroform-d₁ mit TMS als innerem Standard, als Lösungsmittel verwendet. Wenn im folgenden die Verschiebungen der Ringprotonensignale bei π -Komplexbildung betrachtet werden sollen, ist jeder Wert mit dem systematischen Fehler des Lösungsmittelwechsels behaftet. Da im Rahmen der Untersuchung für jede Verbindungsklasse ein Lösungsmittel verwendet wurde, geht der Lösungsmittelfehler in alle Verschiebungswerte gleichmäßig ein. Beim Vergleich derselben untereinander wird er praktisch eliminiert.

2.7) Spin-Spin-Wechselwirkung.

Die Wechselwirkung von Kernspinnmomenten wurde 1951 erstmalig beobachtet ^{65, 66)}, eine theoretische Erklärung erfolgte 2 Jahre später ^{67, 68)}. Hiernach tragen zur Spin-Spin-Kopplung drei Terme bei. Der erste Term beschreibt die kinetische Energie der Elektronen und ihre gegenseitige Wechselwirkung als bewegte, geladene Teilchen im Magnetfeld der Kerne. Der zweite ist ein Maß der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen kernmagnetischen und elektromagnetischen Momenten. Der dritte Term schließlich, der bei der Kopplung von Protonen untereinander eine überragende Rolle spielt, ist mit klassischen Bildern nicht mehr zu deuten und ist als Fermi-Kontakt-Term bekannt. In ihn gehen Größen wie etwa die Wechselwirkung zwischen elektronischen Grund- und Triplettzuständen ein, wodurch eine Spinpolarisation zustande kommt. Eine Berechnung scheitert an der Notwendigkeit, die Wellenfunktion des Moleküls zu kennen.

Die Situation ist daher heute so, daß zwar ein großes experimentelles Material an Proton-Proton-Kopplungskonstanten vorliegt, das auch viele empirische Regelmäßigkeiten zeigt, eine völlig befriedigende theoretische Bearbeitung aber noch aussteht.

Bei den Kopplungskonstanten der Ringprotonen aromatischer Moleküle wurde schon frühzeitig der Einfluß der π -Elektronen untersucht ^{69, 70)}. Dabei fand sich, daß die Beteiligung an der o-Kopplung etwa 0.8 Hz, d.h. ca. 10 % des Gesamtwerts beträgt. Die Beteiligung an den m- und p-Kopplungskonstanten ist noch um Größenordnungen geringer. Die beobachteten großen Kopplungskonstanten an Benzolderivaten ^{41, 42, 43, 45, 46, 47, 48)} werden daher vor allem auf das σ -Bindungsgerüst zurückgeführt, durch das allein "Spinpolarisation" möglich ist.

Hier sei eine Untersuchung erwähnt, die sich mit den Kopplungs-

konstanten von p-disubstituierten Benzolen beschäftigt ⁷¹⁾. Es wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen der Summe der Elektro- negativitäten der Substituenten und den o- und m-Kopplungskon- stanten gefunden. Um diese Abhängigkeit zu erhalten, wird eine Einteilung der Substanzen in zwei Klassen vorgenommen. Die Meß- werte sind nur innerhalb einer Klasse miteinander vergleichbar. Mit steigender Elektronegativität der Substituenten wird eine Zunahme der Kopplungskonstanten festgestellt.

3.) P M R - s p e k t r o s k o p i s c h e M e ß e r g e b - n i s s e.

Im vorliegenden Kapitel seien anhand der vorausstehend erläuterten allgemeinen Überlegungen die im einzelnen untersuchten Verbindungen diskutiert. Dabei werden jeweils zunächst möglichst viele Werte in Tabellenform zusammengestellt und anschließend wird in einigen speziellen Abschnitten auf besonders interessierende Zusammenhänge eingegangen. Abschließend sollen dann für jede Verbindungsklasse zusammenfassende Deutungen gegeben werden.

3.1) PMR-Spektren von p-substituierten Toluolen und ihren Metall(0)-tricarbonylkomplexen.

Die an p-substituierten Toluolen und deren Metall-tricarbonylen ermittelten experimentellen Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Die erste Spalte gibt dabei die Substituenten an, die in 1,4-Stellung am Benzolkern sitzen. In den weiteren Spalten sind die Werte der jeweilig beobachteten Übergänge für ein A_2B_2 -Halbspektrum nach der in 2.5.1) eingeführten Numerierung in Hz vom Mittelpunkt des Systems aus angegeben.

In Tab. 6 sind die Ringsubstituenten wiederum in der ersten Spalte angeführt, in der zweiten die chemische Verschiebung der A_2B_2 -Systemmitten bezogen auf i.TMS, in der dritten und vierten Spalte die chemischen Verschiebungen der o-ständigen Ringprotonen der beiden Substituenten in der entsprechenden Reihenfolge. Es folgen ferner die Werte für N und K. Die siebte Spalte enthält die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen, in den weiteren Spalten sind die chemischen Verschiebungen anderer protonenhaltiger Gruppen angegeben.

Beim p-Fluortoluol und dessen Chrom-tricarbonyl-komplex sind die beiden Hälften des A_2B_2 -Systems durch die ^{19}F - ^1H -Kopplung

Tab. 5 PMR-Übergänge der Halbspektren von p-X-C₆H₄-Y
und p-X-C₆H₄-Y Cr(CO)₃ rel. Systemmitte in Hz.

Substituenten (freie Aromaten)	8	3 4	11 12	7	6	9 10	1 2	5
CH ₃ , F	0.2	2.1	-	4.7	8.4	-	11.0	-
CH ₃ , Cl	-	1.5	-	4.2	7.6	-	9.36	10.2
CH ₃ , Br	4.5	6.66	-	8.76	13.06	-	15.00	17.00
CH ₃ , OH	-	4.00	-	6.4	10.2	-	12.36	-
CH ₃ , NH ₂	7.4	9.74	-	11.8	16.0	-	17.94	20.4
CH ₃ , OCH ₃	2.8	5.1	-	7.64	11.6	-	14.0	16.2
CH ₃ , SCH ₃	-	0.5	-	3.7	6.2	-	8.2	9.3
CH ₃ , N(CH ₃) ₂	5.4	7.86	-	10.24	14.4	-	16.5	-
CH ₃ , Si(CH ₃) ₃	3.6	4.84	-	6.8	10.88	-	12.76	14.14
CH ₃ , COOCH ₃	15.9	17.7	-	19.6	24.16	-	25.94	27.56
CH ₃ , CH(OC ₂ H ₅) ₂	2.0	3.54	-	5.6	10.0	-	11.8	13.4
CH ₃ , CHO	8.0	9.5	-	11.5	15.8	-	17.74	19.14
Si(CH ₃) ₃ , N(CH ₃) ₂ (Chromkomplexe)	14.4	16.5	17.15	18.7	23.3	24.55	25.2	27.3
CH ₃ , F	1.1	2.9	-	4.9	7.8	-	9.7	-
CH ₃ , Cl	2.54	4.44	-	5.9	9.64	-	11.16	12.94
CH ₃ , Br	6.7	8.6	-	10.1	13.9	-	15.24	17.2
CH ₃ , OH	5.7	8.16	-	9.86	13.56	-	15.1	17.65
CH ₃ , NH ₂	10.84	13.2	-	14.8	18.6	-	20.2	-
CH ₃ , OCH ₃	3.10	5.28	-	7.12	10.6	-	12.38	14.60
CH ₃ , SCH ₃	1.84	3.40	-	5.04	8.54	-	10.2	11.72
CH ₃ , N(CH ₃) ₂	13.92	16.72	-	18.44	22.5	-	23.90	-
CH ₃ , Si(CH ₃) ₃	7.7	8.74	-	9.16	12.88	-	14.24	-
CH ₃ , COOCH ₃	25.8	27.4	-	28.72	33.10	-	34.26	35.96
CH ₃ , CH(OC ₂ H ₅) ₂	10.34	11.86	-	13.2	17.32	-	18.54	-
CH ₃ , CHO	19.74	21.0	-	22.26	26.1	-	27.74	29.2
Si(CH ₃) ₃ , N(CH ₃) ₂	17.74	19.8	20.4	21.5	25.56	26.34	27.08	29.2

Fortsetzung Tab. 5

Substituenten (Molybdänkomplexe)	8	3 4	11 12	7	6	9 10	1 2	5
CH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	15.5	17.86	-	19.66	23.44	-	25.32	27.5
CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	7.00	8.26	-	9.76	13.66	-	15.00	-
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	16.34	18.44	-	24.70	26.2	-	28.0	
(Wolframkomplexe)								
CH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	11.4	13.15	-	15.1	18.1	-	19.8	-
CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	5.80	6.64	-	8.1	11.70	-	13.18	14.50
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	10.3	12.45	13.00	14.2	18.2	19.0	19.70	21.9

Tab. 6 Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten
von $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-Y}$ und $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-Y Cr}(\text{CO})_3$. [Hz]

Substituenten (freie Aromaten)	$\frac{\nu_A + \nu_B}{2}$	ν_A	ν_B	N	K	ν_{CH_3}	Subst.
F, CH_3	416.0	406.0	426.0	8.8	4.7	136.7	
Cl, CH_3	423.6	427.5	419.7	8.7	4.6	135.7	
Br, CH_3	426.8	436.8	416.8	8.35	4.5	134.5	
OH, CH_3	405.0	398.0	412.0	8.4	4.9	131.5	407.0
NH_2 , CH_3	396.3	383.0	409.5	8.2	4.6	131.0	197.5
OCH_3 , CH_3	408.8	400.4	417.3	8.9	5.0	133.5	219.0
SCH_3 , CH_3	421.8	424.0	419.7	8.2	4.6	134.7	140.0
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CH_3	403.0	391.6	414.4	8.6	5.0	132.4	167.0
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, CH_3	432.3	440.1	424.4	7.9	3.5	137.2	13.5
COOCH_3 , CH_3	450.3	471.7	428.9	8.24	4.0	140.5	228.8
$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, CH_3	430.0	436.5	423.5	8.3	3.8	138.7	70.0 207.3 325.0
CHO, CH_3	448.3	461.3	435.3	8.24	3.7	143.0	593.6
CH_3 , CH_3	416.3	416.3	416.3	-	-	135.1	
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	416.7	437.1	396.3	8.7	4.5		170.4 12.4

Fortsetzung Tab. 6

Substituenten (Chromkomplexe)	$\frac{V_A + V_B}{2}$	V_A	V_B	N	K	V_{CH_3}	Subst.
F, CH_3	323.0	323.0	323.0	6.8	3.9	123.5	
Cl, CH_3	323.5	330.5	316.5	6.8	3.6	125.3	
Br, CH_3	324.5	335.9	312.1	6.7	3.6	125.7	
OH, CH_3	322.0	312.0	332.0	7.0	4.3	123.8	310.5
NH_2 , CH_3	310.3	291.9	328.6	7.0	4.1	122.5	205.5
OCH_3 , CH_3	319.0	310.9	327.1	7.1	4.2	123.8	220.0
SCH_3 , CH_3	321.2	327.1	315.3	6.8	3.4	127.7	145.2
$N(CH_3)_2$, CH_3	310.0	290.0	330.0	7.2	4.6	123.7	169.4
$Si(CH_3)_3$, CH_3	312.0	324.4	299.5	6.5	1.8	131.7	16.6
$COOCH_3$, CH_3	340.0	370.7	309.3	6.8	3.0	135.7	232.4
$CH(OC_2H_5)_2$, CH_3	325.3	340.1	310.5	6.7	3.2	130.0	74.0 218.8 308.9
CHO, CH_3	336.7	360.8	312.5	6.8	3.2	139.5	567.5
CH_3 , CH_3	315.7	315.7	315.7	-	-	127.2	
$Si(CH_3)_3$, $N(CH_3)_2$ (Molybdänkomplexe)	311.5	334.6	288.3	7.3	3.9		173.5 15.5
$N(CH_3)_2$, CH_3	332.7	311.4	354.0	7.4	4.3	126.8	166.5
$Si(CH_3)_3$, CH_3	335.0	346.2	323.9	6.7	2.9	134.8	13.8
CH_3 , CH_3	338.0	338.0	338.0	-	-	129.8	
$Si(CH_3)_3$, $N(CH_3)_2$ (Wolframkomplexe)	331.5	353.5	309.5	7.55	3.8		170.2 13.8
$N(CH_3)_2$, CH_3	325.3	309.8	340.8	7.1	3.8	133.5	168.5
$Si(CH_3)_3$, CH_3	323.7	333.0	314.4	6.45	2.5	145.0	14.0
CH_3 , CH_3	327.0	327.0	327.0	-	-	138.5	
$Si(CH_3)_3$, $N(CH_3)_2$	323.8	339.5	306.1	7.2	4.0		173.0 14.0

unterschiedlich aufgespalten. In Tab. 5 sind die Linien so angegeben, als ob diese Aufspaltung nicht vorläge.

3.1.1) p-Halogentoluole und p-Halogentoluol-chrom(0)-tricarbonyl.

Es wurden p-Fluor-, p-Chlor- und p-Bromtoluol frei und komplex gebunden vermessen. Versuche das p-Jodtoluol-chrom(0)-tricarbonyl darzustellen lieferten kein reines Produkt. In Tab. 7 sind die bei der π -Komplexbildung auftretenden Änderungen der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen in o- und m-Stellung zu den Halogenen, sowie die Änderung von Δ_N im Vergleich zu den freien Aromaten angegeben.

Tab. 7 Änderung der FMR-Parameter bei Komplexbildung. [Hz]

Substituent	Δ_o	Δ_m	Δ_N
F, CH ₃	83.0	103.0	2.0
Cl, CH ₃	97.0	103.2	1.9
Br, CH ₃	100.9	104.7	1.65

Bei den Änderungen der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen ist das stete Ansteigen der Verschiebungswerte der zum Halogen o-ständigen Protonen auffällig. Das "elektronegativste" Halogen, das Fluor, bewirkt als Substituent bei der π -Komplexbildung die kleinste Signalverschiebung der zu ihm o-ständigen Protonen. Mit abnehmender Elektronegativität des Halogens gleicht sich die Verschiebung derjenigen der zur Methylgruppe o-ständigen Protonen an. Die Abnahme der o-Kopplungskonstante, die ihren Ausdruck in Δ_N findet, zeigt ebenfalls eine stetige Substituentenabhängigkeit.

3.1.2) PMR-Spektren von p-Fluortoluol und p-Fluortoluol-chrom(0)-tricarbonyl.

Hier soll auf eine Besonderheit der PMR-Spektren von p-Fluor-

toluol und p-Fluortoluol-chrom(O)-tricarbonyl eingegangen werden. In benzolischer Lösung ⁷²⁾ beobachtet man beim p-Fluortoluol nicht ein A_2B_2 -Spektrum, das noch weiter durch die ^{19}F - 1H -Spin-Spin-Kopplung aufgespalten ist, sondern nur ein symmetrisches Dublett. Bei oberflächlicher Betrachtung würde man annehmen, daß die beiden Ringprotonenpaare gleiche chemische Verschiebungen und gleichgroße ^{19}F - 1H -Kopplungskonstanten haben. In CCl_4 -Lösung jedoch erscheint ein A_2B_2 -System, dessen Linien wie erwartet aufgespalten sind. Die Aufspaltung der Linien der zum Fluor o-ständigen Protonen ist naturgemäß wesentlich größer, als die der m-ständigen, diese sind auch an der Linienverbreiterung durch die Kopplung mit der zu ihnen o-ständigen Methylgruppe sicher zu identifizieren.

Das in Benzol beobachtete PMR-Spektrum des p-Fluortoluols wird treffend mit der Bezeichnung "scheinbar einfaches PMR-Spektrum" belegt ⁷³⁾, da es das Vorliegen einfachster Verhältnisse nur vortäuscht. Die theoretischen Ursachen ⁷⁴⁾ für das Auftreten solcher PMR-Spektren sind die Entartungen von Kernzuständen, wenn die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten zwischen den Kernen in bestimmten Verhältnissen zueinander stehen. Die Grundvoraussetzung ist meist das Zusammenrücken der Linien der verschiedenen Protonensorten. Richtige Parameter können aus diesen Spektren nicht entnommen werden, abgesehen von der identischen Verschiebung der Ringprotonen. Durch Änderung der chemischen Verschiebungen kann man jedoch eine Aufhebung der Entartung der Kernzustände erzwingen, was im Falle von p-Fluortoluol durch Änderung des Lösungsmittels erreicht wird.

Das p-Fluortoluol-chrom(O)-tricarbonyl zeigte in Chloroform- d_1 und in Aceton ebenfalls ein scheinbar einfaches PMR-Spektrum, aus dem keine Kopplungskonstanten entnommen werden konnten. Erst

durch Aufnahme des Spektrums in Benzol wurde durch dessen starke Lösungsmiteleinflüsse die Entartung aufgehoben und damit eine Analyse des Spektrums möglich. Die in den Tab. 5, 6 und 7 aufgeführten Kopplungskonstanten bzw. Linienpositionen sind aus einem Spektrum entnommen, das an benzolischer Lösung aufgenommen wurde. Eine Änderung der Kopplungskonstanten durch Lösungsmiteleinflüsse kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da für andere Aromat-chrom(O)-tricarbone sowohl in Chloroform- d_1 als auch in Benzol zwar sehr verschiedene chemische Verschiebungen bezogen auf internes TMS beobachtet werden, eine Änderung der Kopplungskonstanten jedoch unterhalb der Fehlergrenze liegt.

Die Bestimmung der ^{19}F - ^1H -Kopplungskonstanten erfolgte durch Vergleich der theoretischen Spektren mit den beobachteten, und Änderung der Parameter bis zur völligen Übereinstimmung.

	$J_{\text{F-H}}^{\text{ortho}}$	$J_{\text{F-H}}^{\text{meta}}$	
p-Fluortoluol	8.8	5.2	[Hz]
p-Fluortoluol- $\text{Cr}(\text{CO})_3$	4.5	3.2	

Die durch die Komplexbildung bewirkte Verkleinerung der ^{19}F - ^1H -Kopplungskonstanten ist mit etwa 50 % wesentlich größer als diejenige der Ringprotonen.

3.1.3) ^1H - ^1H -Kopplung von Methyl- und Ringprotonen.

Nahezu ebenso stark wie die ^{19}F - ^1H -Kopplungskonstanten nehmen auch die Kopplungskonstanten zwischen den Methyl- und den Ringprotonen in den p-substituierten Toluolen bei der π -Komplexbildung ab. Die Abnahme der Methyl-Ring-Protonen-Kopplung macht sich augenfällig im Erscheinungsbild der PMR-Spektren bemerkbar. Die Größe der Kopplungskonstanten läßt sich an der Feinaufspaltung der Signale der Ringprotonen, sowie an der Halbwertsbreite der Methylprotonensignale ermitteln. In Abb. 3 sind zur Illustration

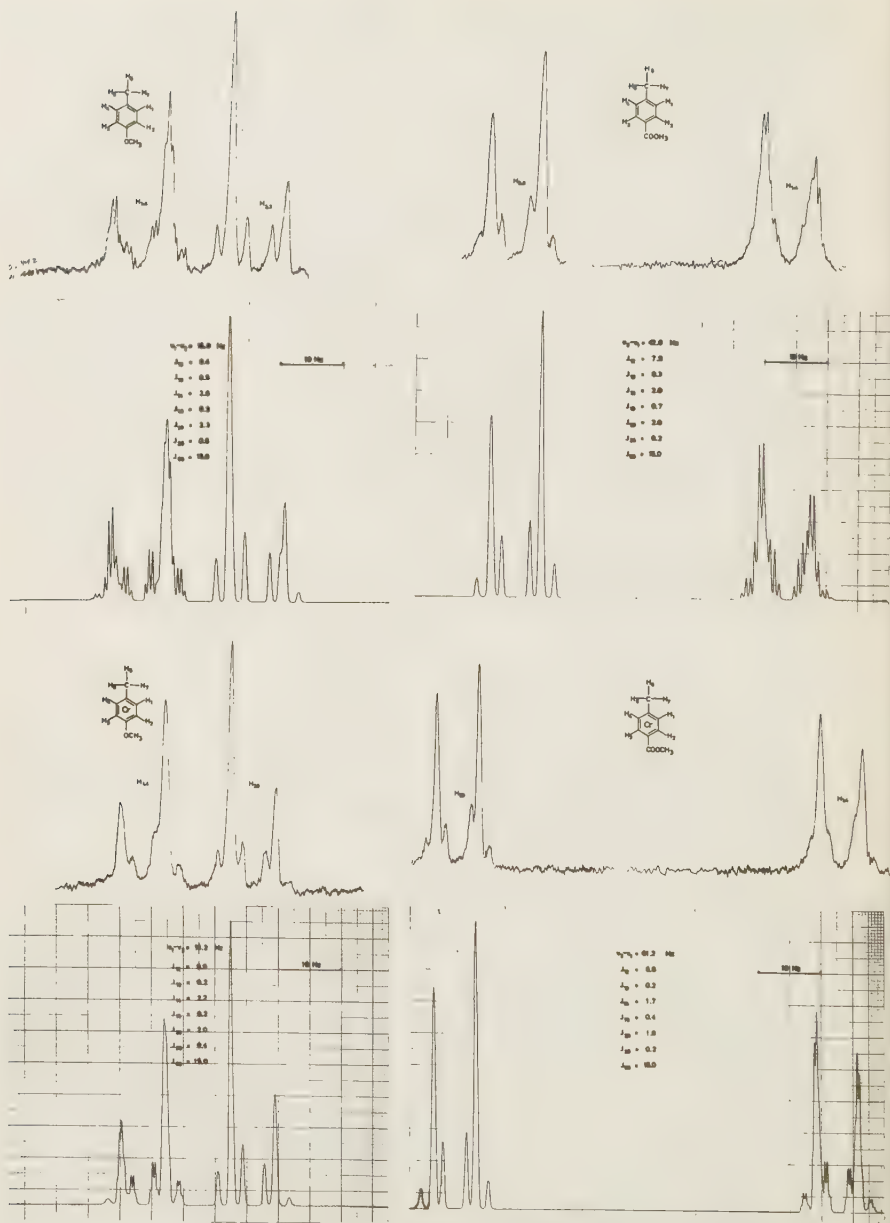


Abb. 3 Beobachtete und berechnete Teilspektren von p-Kresolmethyläther, p-Kresolmethyläther-chrom(O)-tricarbonyl, p-Toluylsäuremethylester und p-Toluylsäuremethylester-chrom(O)-tricarbonyl.

die beobachteten Spektren der Ringprotonen von p-Kresolmethyl-äther und p-Toluylsäure-methylester, sowie deren $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe, den theoretischen Spektren gegenübergestellt. Daraus ist die charakteristische Feinaufspaltung der A_2B_2 -Signale je nach Größe der Methyl-Ring-Protonen-Kopplung ersichtlich.

Während in den freien Aromaten die Halbwertsbreite des Methylprotonensignals im Durchschnitt 1.7 Hz beträgt, ist die Halbwertsbreite in den entsprechenden Komplexen nur noch 1.2 Hz und damit schon von der gleichen Größe wie von Signalen nichtkoppelnder Protonen.

Aus den Spektren können folgende Kopplungskonstanten für die freien und komplex gebundenen Aromaten entnommen werden:

	$J_{\text{ortho}}^{\text{CH}_3-\text{H}}$	$J_{\text{meta}}^{\text{CH}_3-\text{H}}$	
p-X-Toluol	0.7 - 0.6	0.2	[Hz]
p-X-Toluol $\text{Cr}(\text{CO})_3$	0.4	0.2	

3.1.4) Elektronenschiebende Substituenten.

In Tab. 8 sind die Änderungen, die die PMR-Spektren von mit elektronenschiebenden Gruppen p-substituierten Toluolen bei der π -Komplexbildung erfahren analog wie in Tab. 7 dargestellt.

Tab. 8 Änderung der PMR-Parameter in Hz und Hammett-Konstanten.

Substituenten	Δ_o	Δ_m	Δ_N	σ_H
OH, CH_3	86.0	80.0	1.4	-0.357
NH_2 , CH_3	91.1	80.9	1.2	-0.660
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CH_3	101.6	84.4	1.4	-0.600
OCH_3 , CH_3	89.5	90.2	1.8	-0.268
SCH_3 , CH_3	96.9	104.4	1.4	-0.047
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, CH_3	115.4	124.9	1.4	-0.072
CH_3 , CH_3	100.6	100.6	-	-0.170

p-Kresol, p-Toluidin und N,N'-dimethyl-p-toluidin zeigen (Tab. 8) nach der Komplexbildung eine größere Verschiebung der Signale der zu den Heterosubstituenten o-ständigen Ringprotonen, als der der m-ständigen. Bei den anderen in der Tabelle aufgenommenen Verbindungen - mit Ausnahme von p-Kresolmethyläther, wo nahezu gleiche Verschiebungen der beiden Protonensorten zu beobachten sind - ist ein umgekehrtes Verhalten offenkundig.

Beim Vergleich der Hammett'schen Konstanten ^{49, 75)} der Substituenten untereinander sieht man, daß die p-OH, p-NH₂, p-N(CH₃)₂ und p-OCH₃ Gruppen, die in Spalte 5 der Tab. 8 aufgeführt sind, stärker elektronenschiebend als die Methylgruppe sind, was in den stärker negativen Werten der Hammett-Konstanten zum Ausdruck kommt. Man sieht also, daß eine gewisse Relation zwischen den Verschiebungen der Protonensignale und den Hammett-Konstanten der Substituenten vorliegt.

Wir dürfen natürlich nicht erwarten, daß die Hammett-Konstanten quantitative Zahlenwerte für die Signalverschiebungen liefern, basieren sie doch auf Dissoziationskonstanten geeignet substituierter Benzoesäuren, also kinetischen Größen. Die Abschirmungsänderungen aromatischer Protonen bei der Komplexbildung ist hingegen eine statische Größe.

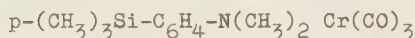
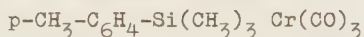
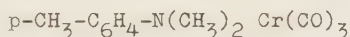
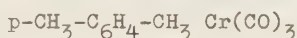
Eine qualitative Abhängigkeit kann jedoch erwartet werden und wird tatsächlich beobachtet. Je größer die Differenz zwischen den Hammett-Konstanten der beiden Substituenten ist, um so stärker unterscheiden sich auch die Verschiebungen der zu den Substituenten jeweils o-ständigen Protonen bei der Komplexbildung. Die Signale von Protonen, die sich zu der stärker elektronenschiebenden Gruppe in o-Stellung befinden, erfahren durch die Komplexbildung eine stärkere Abschirmungserhöhung, als die der m-ständigen.

Wie wenig die Abschirmung insgesamt mit den Hammett-Konstanten

konform läuft, sei an einem Beispiel gezeigt. Das p-Trimethylsilyl-toluol zeigt die Ringprotonensignale an der gleichen Stelle wie das Diäthylacetal des p-Tolualdehyds. Auf Grund der Hammett-Konstanten müßten aber die Signale im gleichen Bereich wie beim p-Thiokresol-methyläther erscheinen, was jedoch keineswegs zutrifft.

3.1.5) Prüfung der Additivitätsregel.

Um zu prüfen, inwieweit die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen von Aromat-chrom(0)-tricarboxylen bezüglich verschiedener Substituenten ein additives Verhalten zeigen ⁵¹⁾, wurden die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen folgender Verbindungen miteinander verglichen:



Zerlegt man die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen relativ i. TMS in je zwei Konstanten - in 2.6.1) ist das Verfahren erläutert - , so können aus den Werten der ersten drei Verbindungen die chemischen Verschiebungen der vierten errechnet werden:

$$S_{\text{O Me}} + S_{\text{m Me}} = 315.7 \quad (16)$$

$$S_{\text{O N}} + S_{\text{m Me}} = 290.0 \quad (17)$$

$$S_{\text{O Si}} + S_{\text{m Me}} = 324.7 \quad (18)$$

$$S_{\text{O Me}} + S_{\text{m N}} = 330.0 \quad (19)$$

$$S_{\text{O Me}} + S_{\text{m Si}} = 299.5 \quad (20)$$

$$(17) + (20) - (16)$$

$$S_{\text{O N}} + S_{\text{m Si}} = 273.8 \quad (21)$$

$$(18) + (19) - (16)$$

$$S_{\text{O Si}} + S_{\text{m N}} = 339.0 \quad (22)$$

Die Ergebnisse der Gleichungen (21) und (22) sollten sich mit den beobachteten chemischen Verschiebungen der Ringprotonen der vierten oben angeführten Verbindung bei Gültigkeit der Additivitätsregel decken. Das ist aber nicht der Fall, da man die folgenden Werte beobachtet: 288.3 und 334.6 Hz. Die Anwendung der Additivitätsregel liefert für die freien Aromaten der obigen Komplexe dagegen die theoretischen chemischen Verschiebungen für das $p\text{-(CH}_3)_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2$ von 438.2 und 399.7 Hz. Man beobachtet in sehr guter Übereinstimmung 437.1 und 396.3 Hz.

3.1.6) Elektronenziehende Substituenten.

In p-substituierten Toluolen, deren Substituenten ausgesprochen elektronenziehend sind und bei denen keine "mesomeren" Formen, wie bei den Halogentoluolen, den Elektronensog abzuschwächen vermögen, erfahren - wie aus Tab. 9 ersichtlich - bei der Ein-

Tab. 9 Änderung der PMR-Parameter bei Komplexbildung.[Hz]

Substituenten	Δ_o	Δ_m	Δ_N
$\text{COOCH}_3, \text{CH}_3$	101.0	119.6	1.44
$\text{CH(OC}_2\text{H}_5)_2, \text{CH}_3$	96.4	113.5	1.6
CHO, CH_3	100.5	122.8	1.44

führung der Aromaten in einen π -Komplex, die zu den Heterosubstituenten o-ständigen Protonen eine geringere Verschiebung nach höheren Feldern, als die m-ständigen. Quantitativ treten hier sogar die größten Verschiebungen bei der π -Komplexbildung auf.

3.1.7) Variation des Zentralmetalls.

Einer so extensiven Untersuchung von Substituenteneffekten auf die π -Bindung wie an den p-substituierten Toluol-chrom(0)-tricarboxylen, standen bei den höheren Homologen des Chroms, Molybdäns und Wolfram, präparative Schwierigkeiten im Wege. (2.2) In guten

Ausbeuten konnten p-disubstituierte Benzole nur mit CH_3 -, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Substituenten an Molybdän und Wolfram gebunden werden. Die PMR-spektroskopischen Ergebnisse sind ähnlich wie in den vorhergehenden Tabellen in Tab. 10 zusammengefaßt.

Tab. 10 Änderung der PMR-Parameter bei Komplexbildung.[Hz]

Molybdänkomplexe			
Substituenten	Δ_o	Δ_m	Δ_N
CH_3 , CH_3	78.3	78.3	-
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CH_3	80.2	60.4	1.2
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, CH_3	93.9	100.5	1.2
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	83.6	86.8	1.15
Wolframkomplexe			
CH_3 , CH_3	89.3	89.3	-
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CH_3	81.8	73.6	1.5
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, CH_3	107.1	110.0	1.45
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	97.6	90.2	1.5

Wie Tab. 10 zeigt, ist die Verschiebung der Ringprotonensignale der Aromaten bei der π -Komplexbildung an Molybdän und Wolfram in der gleichen Weise substituentenabhängig, wie bei den Chromkomplexen. Die Additivitätsregel läßt sich wiederum in keinem Fall bestätigen.

3.1.8) Vergleich der Aromat-tricarbonyl-komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs.

Während in anderen homologen Verbindungsreihen, z.B. Ferrocen, Ruthenocen und Osmocen ⁷⁶⁾ eine stetige Abnahme der Verschiebung der Protonensignale gegenüber dem freien Cyclopentadienyl-anion gefunden wird, wenn man vom leichtesten Homologen zum schwersten übergeht, wird ein stetiges Verhalten der Protonensignalver-

schiebungen bei den Aromat-metall(O)-tricarboxylen der VI. Nebengruppe nicht beobachtet.

Die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen von p-Xylol-Komplexen gegenüber denen des freien p-Xylols zeigen bei Chrom den größten, bei Molybdän den kleinsten und bei Wolfram einen Zwischenwert. Gleichfalls unstetig ist das Verhalten von N bei der Komplexbildung. Vergleichbare Komplexe des Chroms zeigen gegenüber den freien Aromaten eine Erniedrigung von N um 1.4 Hz, Komplexe des Molybdäns um 1.2 Hz und solche des Wolframs um 1.5 Hz.

Letztlich ist aber dieses unstetige Verhalten homologer Verbindungen der VI. Nebengruppe nicht überraschend. Die thermische Stabilität, sowie die Luftunempfindlichkeit sind bei vergleichbaren Chrom- und Wolframkomplexen größer als bei den Molybdänkomplexen. Weiterhin sind Lösungen der ersteren in Chloroform oder Methylenchlorid tagelang beständig und können auch erhitzt werden, Lösungen von Molybdänkomplexen zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur nach wenigen Stunden. Auch qualitative Eigenschaften, wie die Farbe, zeigen hier den gleichen Gang:

Aromat	Ar Cr(CO) ₃	Ar Mo(CO) ₃	Ar W(CO) ₃
CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₃	gelb	hellgelb	gelb
(CH ₃) ₃ Si-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂	orange	hellgelb	gelb

Ebenso ist der Eigenschaftssprung an den IR-Spektren ^{77, 78)} gerade noch erkennbar, aber wenig ausgeprägt. Hingegen kommt er bei den Dipolmessungen nicht mehr klar zum Ausdruck ⁵⁵⁾:

p-Xylol Cr(CO) ₃	p-Xylol Mo(CO) ₃	p-Xylol W(CO) ₃	
4.95	5.75	5.86	[D]

Gleichermaßen sind die UV-Spektren wenig geeignet ^{79, 80)}, um hier Unterschiede festzustellen. Sie zeigen breite Charge-trans-

fer-Banden, die die Ligandenfeldübergänge verdecken.

Die röntgenographisch ermittelten M-C-Abstände zeigen schließlich in den drei Hexacarbonylen ^{81, 82)} mit

Cr(CO) ₆	1.93± 0.04	$\overset{\text{O}}{\text{A}}$
Mo(CO) ₆	2.08± 0.04	$\overset{\text{O}}{\text{A}}$
W (CO) ₆	2.06± 0.04	$\overset{\text{O}}{\text{A}}$

eine Abstufung, die aber wie der $\nu_{\text{C-O}}$ -Frequenzen innerhalb der Fehlergrenze der Meßmethode liegt.

Insgesamt kann gesagt werden, daß keine andere physikalisch-chemische Methode die Feinheiten der Bindungsunterschiede der Aromat-metall(O)-tricarbonyl-komplexe der VI. Nebengruppe besser nachzuweisen erlaubt, als die PMR-Spektroskopie.

3.1.9) Deutung der PMR-spektroskopischen Ergebnisse.

Die Veränderungen, die ein Aromat bei der π -Komplexbildung erfährt, kommen besonders gut in den PMR-Spektren des freien und π -gebundenen Aromaten zum Ausdruck. Die dabei beobachteten Regelmäßigkeiten seien kurz zusammengefaßt.

Die zu den stärker elektronenziehenden Substituenten o-ständigen Ringprotonen in p-disubstituierten Benzolen erleiden eine geringere Signalverschiebung bei π -Komplexbildung als die m-ständigen. Dies führt zusammen mit der Tatsache, daß die o-ständigen Protonen in diesem Fall meist geringer abgeschirmt sind, d.h., daß ihre Signale bei niedrigeren Feldstärken erscheinen, zu einem Auseinanderrücken der A_2B_2 -Systeme um einen geringen Betrag. Quantitativ sind die Verschiebungen der Ringprotonensignale von Aromaten mit elektronenschiebenden Gruppen bei der Komplexbildung geringer, als in solchen mit elektronenziehenden Substituenten.

Betrachtet man Tab. 6, Spalte 2, in der die chemischen Verschiebungen der A_2B_2 -Systemmitten aufgeführt sind, so sieht man,

daß bei den freien Aromaten die Werte innerhalb von 57 Hz, in der Reihe der Aromat-chrom(O)-tricarbonyl aber nur um 30 Hz streuen.

Die um 50 % geringere Streuung der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen in den Aromat-Komplexen muß damit gedeutet werden, daß die Elektronendichte ⁸³⁾ an den Ringprotonen nicht mehr innerhalb so großer Grenzen wie bei den freien Aromaten schwankt. Daraus folgt, daß elektronenziehende Substituenten am Ring eine geringere Abgabe von π -Elektronen an das Zentralmetall erlauben, als elektronenschiebende.

Ein vollkommen analoges Verhalten zeigen auch die Kopplungskonstanten der Ringprotonen. Die Werte für $N=J+J'$ bewegen sich nach der Komplexbildung in einem wesentlich engeren Bereich als in den freien Aromaten. Das bedeutet ebenfalls eine weitgehende Angleichung der Elektronendichten. Die nur geringe Abnahme der Kopplungskonstanten entspricht der schwachen Beteiligung der 6 π -Elektronen an der Spin-Spin-Kopplung ^{69, 70)} und ist ein Hinweis, daß die π -Elektronen weitgehend zum Metall hingezogen sind.

Diese Befunde stehen durchaus mit den Dipolmessungen im Einklang ^{55, 56, 57)}. Hiernach wird das große Dipolmoment in Komplexen mit elektronenschiebenden Gruppen, und das kleine von Komplexen mit elektronenziehenden Gruppen am Ring so gedeutet, daß in ersteren mehr Elektronen vom Aromat an das Zentralmetall abgegeben werden als in letzteren. Die Untersuchung der Lage von ν_{C-O} -Frequenzen ⁷⁷⁾ an Aromat-chrom(O)-tricarbonylen führt ebenfalls zum gleichen Schluß. Die Elektronendichte am Ring selbst ist nicht mehr so substituentenabhängig wie in den freien Aromaten, in denen die Wirkung der Substituenten vom Ring nicht weitergeleitet werden kann.

Das vollkommene Versagen der Additivitätsregel ⁵¹⁾ für die

chemischen Verschiebungen der Ringprotonen von komplex gebundenen p-disubstituierten Benzolen zeigt ebenfalls die nivellierende Wirkung des Zentralmetalls an. Substituenteneinflüsse haben somit auf die magnetische Abschirmung der Ringprotonen nicht mehr einen so großen Einfluß, wie in den freien Aromaten.

Die Signalverschiebung protonenhaltiger Substituenten durch die Komplexbildung ist durchweg gering und unspezifisch. Systematisch ist lediglich die Verschiebung des Methylprotonensignals nach höheren Feldern um etwa 5 Hz bei der π -Komplexbildung, wie dies auch nach dem in 2.6.2) dargelegten Modell zu erwarten war.

Die starke Verkleinerung der Kopplungskonstanten der Methyl-Ring-Proton- und der ^{19}F - ^1H -Kopplung, 3.1.2) und 3.1.3), bei der π -Bindung der untersuchten Aromaten kann mit einer sehr wesentlichen Beteiligung der π -Elektronen daran gedeutet werden. Sie muß bei der Komplexbildung durch die Abgabe der π -Elektronen an das Übergangsmetall viel geringer werden.

Die Abnahme der o-Kopplungskonstante der Ringprotonen in einem bestimmten Aromat bei π -Bindung an verschiedene Übergangselemente kann als ein Maß für die Abgabe der π -Elektronen und damit der Komplexstabilität gewertet werden. Je kleiner die Abnahme ist, um so geringer ist auch die Störung des π -Elektronensystems. Bei höheren Homologen von Übergangsmetallen darf bei gleicher Bindungsstärke eine zusätzliche Änderung des π -Bindungsgerüsts erwartet werden. Sicherlich wird der C-C-Abstand im Ring bei den höheren Homologen größer, woraus eine zusätzliche Verkleinerung der Kopplungskonstanten resultieren würde. Meßdaten liegen nur vom Ferrocen ⁸⁴⁾ und Ruthenocen ⁸⁵⁾ vor. Hier beträgt der C-C-Abstand im Fünfring 1.403 ± 0.02 , bzw. $1.434 \pm 0.03 \text{ \AA}$. Die Tatsache, daß in Aromat-molybdän(O)-tricarbylen die Abnahme der o-Kopplungs-

konstante geringer als in den entsprechenden Chromverbindungen ist, legt die Annahme von nur schwachen Ring-Metall- π -Bindungen in der Molybdänreihe nahe. Hingegen läßt die unerheblich stärkere Erniedrigung bei den Wolframkomplexen, im Vergleich zu den analogen Chromkomplexen, auf eine etwa gleichstarke Metall-Ring- π -Bindung schließen.

3.2) PMR-spektroskopische Untersuchungen an Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl und dessen Derivaten.

Naphthalin war der erste kondensierte Aromat, der an die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe π -gebunden werden konnte ^{7, 8}). Das PMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt charakteristische Veränderungen gegenüber dem des freien Naphthalins. Man beobachtet nicht mehr nur zwei Multipletts eines A_2B_2 -Systems, sondern deren vier, wovon zwei eng zusammengedrückt sind und an nahezu der gleichen Stelle wie im freien Naphthalin erscheinen und zwei weiter auseinandergerückt und um ca. 100 Hz nach höheren Feldstärken verschoben sind.

Die Zuordnung der aus dem Spektrum gewonnenen vier chemischen Verschiebungen zu den vier Protonensorten des Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyls gelingt mit Hilfe der Annahme, daß die π -Komplexbildung besonders an den Protonensignalen des Donorrings sichtbar werden soll, die diese nach höheren Feldstärken verschiebt, wie in 3.1) gezeigt wurde. Mithin wären die beiden um 100 Hz verschobenen Multipletts den Signalen des Donorrings und die am ursprünglichen Platz verbliebenen den Protonen des an der π -Bindung nicht beteiligten Rings zuzuschreiben. Nun muß nur noch entschieden werden, welche Signalgruppe den 1,4- und 2,3-ständigen Protonen des freien und π -gebundenen Rings zuzuordnen ist. Hier hilft die schon erwähnte Spin-Spin-Kopplung zwischen den 1,4- und 5,8-Protonen (S. 20) weiter, die die Linien der entsprechenden Multipletts merklich verbreitert und die relative Linienhöhe im Vergleich zu

den, den 2, 3- und 6, 7-Protonen zugehörigen Multipletts verringert. Die nähere Betrachtung des PMR-Spektrums ergibt, daß die 1, 4, 5, 8-Protonen im freien wie auch im π -gebundenen Ring, ebenso wie im Naphthalin selbst weniger abgeschirmt sind als die 2, 3, 6, 7-Protonen.

3.2.1) Modellbetrachtungen am π -gebundenen Naphthalin.

Die Aufspaltung der Protonensignale im freien Naphthalin und ihr Erscheinen bei niedrigeren Feldstärken als die Protonensignale des Benzols, konnte befriedigend mit dem Ringstrommodell 62, 58, 59, 60, 61) erklärt werden. Hiernach 58) ist die chemische Verschiebung der Benzolprotonen bezogen auf das Signal der Äthylenprotonen

$$\delta = \frac{-e^2 a^2}{2mc^2 R^3} \quad \text{ppm} \quad (23)$$

Dabei sind e und m Ladung und Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, a der Radius des Ringstroms und R die Entfernung des Protons vom Zentrum des Ringstroms. Die Formel kann zwanglos auf kondensierte Aromaten ausgedehnt werden.

$$\delta = \frac{-e^2 a^2}{2mc^2} \sum_i R_i^{-3} \quad \text{ppm} \quad (24)$$

Hier ist R_i die Entfernung des jeweilig interessierenden Protons vom i -ten Ringstromzentrum. Nach (24) wird es sofort verständlich, warum im Naphthalin die 1, 4, 5, 8-Protonen weniger stark abgeschirmt sind als die 2, 3, 6, 7-Protonen. Die geringere Entfernung der ersteren vom Zentrum des Nachbarrings hat die größere chemische Verschiebung derselben zur Folge.

Im Komplex werden die π -Elektronen eines Rings zum Metall hingezogen, das bedeutet für die Protonen des Nachbarrings, daß die Entfernung der 1, 4 Protonen stärker zunimmt, als die vorher schon große der 2, 3-Protonen. Ferner wird der Winkel Θ (vgl. (15))

Tab. 11 PMR-Übergänge der Halbspektren von Naphthalinen rel. Systemmitte in Hz.

8	11	3,4	12	7	6,8	1,2	10	5		8	11	3,4	12	7	6,9	1,2	10	5	
-	3.5	6.45	9.35	10.4	12.86	16.25	18.8	200		-	0.64	1.64	3.8	6.7	9.1	11.7	-		
-	1.9	5.5	8.4	9.3	11.6	15.0	-	-		-	11.7	14.6	17.5	-	19.7	22.5	-		
6.3	7.12	10.2	13.22	13.92	16.65	20.05	-	-		-	2.2	5.1	7.85	9.12	11.82	15.27	-		
-	10.0	12.8	15.9	16.4	19.4	22.8	-	-		-	12.85	16.05	18.65	18.92	21.25	24.25	26.95	27.45	
-	2.35	5.5	8.33	9.20	11.4	14.7	-	-		-	5.0	7.75	10.45	11.4	14.3	17.6	-		
13.0	13.9	16.9	20.1	20.52	23.35	26.82	28.50	30.80		-	16.7	19.5	22.4	-	24.7	27.5	-		
16.4	17.3	20.0	23.4	-	26.4	29.82	32.1	33.4		-	12.0	15.0	17.5	-	19.7	22.4	-		
-	26.0	29.0	32.4	-	35.8	39.2	-	-		-	21.76	24.66	27.42	-	29.65	32.50	-		
7.5	8.4	11.25	14.2	14.77	17.5	20.7	-	-		-	22.5	25.5	28.4	-	30.6	33.4	36.2		
-	11.9	14.9	17.4	-	20.0	22.5	-	-		-	44.5	47.5	50.5	-	52.9	55.85	58.55	60.0	
-	0.7	1.6	3.7	6.8	-	11.5	-	-		-	15.7	18.7	21.4	-	23.6	26.4	29.3	-	

Tab. 12 Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von Naphthalinen. [Hz]

	ν_{14}	ν_{23}	$\nu_{5,8}$	$\nu_{6,7}$	$\nu_{CH_3,14}$	$\nu_{CH_3,23}$	J_{56}	J_{57}	J_{58}	J_{67}		ν_{14}	ν_{23}	$\nu_{5,8}$	$\nu_{6,7}$	$\nu_{CH_3,14}$	$\nu_{CH_3,23}$	J_{56}	J_{57}	J_{58}	J_{67}
	460.7	440.2	460.7	440.2	8.55	1.25	0.3	6.15				366.0		452.4	442.6	135.3	8.3	1.3	0.3	6.9	
	446.0		453.5	435.5	139.7	8.3	1.3	0.3	6.9			440.0		364.1	327.8	138.0	6.9	1.0	0.2	5.7	
	424.6	472.0	443.4		155.7	8.6	1.26	0.3	6.12			325.3	467.7	450.1	154.9	8.8	1.3	0.3	6.2		
		468.6	434.4	138.0	150.4	8.7	1.3	0.3	6.0			426.3	370.5	331.0	152.2	7.1	1.1	0.2	6.2		
	413.0		447.1	429.0	227.8	7.9	1.2	0.3	6.3					469.6	446.3	158.8	142.5	8.7	1.15	0.3	6.2
	387.9	486.3	443.9	231.3		8.6	1.3	0.3	6.15					375.2	328.9	148.9	139.6	7.0	1.0	0.2	5.7
	408.0	487.1	438.4	163.5		8.05	1.55	0.3	6.0			400.0		360.8	324.1	235.5	6.5	1.0	0.2	5.6	
	483.5	525.9	458.5	237.2		8.9	1.3	0.3	6.4					390.0	384.8	328.1	235.5	6.8	1.0	0.2	5.8
		414.8	475.5	448.4		8.35	1.2	0.3	5.9					406.7	389.0	330.6	168.0	6.9	1.0	0.2	5.9
	451.8	442.2	365.6	329.0		6.55	1.05	0.2	5.5					482.5	435.5	332.3	240.0	7.1	1.15	0.2	6.1
	365.6	329.0	451.8	442.2		8.55	1.25	0.3	6.0					415.5	375.9	331.5	6.6	1.07	0.2	5.8	

bei den 1, 4-Protonen kleiner als bei den 2, 3-ständigen. Beide Effekte bewirken, daß die Protonensignale des freien Rings im π -Komplex stärker zusammengeschoben werden, als im freien Naphthalin.

Das Auseinanderrücken der Protonensignale des π -gebundenen Rings war nach den Ergebnissen von 3.1) zu erwarten, da hiernach die stärker abgeschirmten Protonen durch die Komplexbildung eine stärkere Signalverschiebung nach höheren Feldstärken erfahren als die weniger stark abgeschirmten.

3.2.2) PMR-spektroskopische Ergebnisse.

Substituierte Naphthaline sind ebenso wie das Naphthalin selbst einer Komplexbildung mit der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe fähig. Die PMR-Spektren ermöglichen die sofortige Entscheidung, welcher Ring des substituierten Naphthalins die π -Bindung eingeht, da seine Protonensignale eine Verschiebung um 100 Hz nach höheren Feldern erfahren müssen. 1, 4- und 2, 3-symmetrisch disubstituierte Naphthaline wurden auf ihre Komplexbildungstendenz untersucht⁸⁶⁾. Sie wurden uns zur PMR-spektroskopischen Strukturermittlung zur Verfügung gestellt.

Die spektroskopischen Untersuchungsergebnisse sind in den Tab. 11 und 12 ähnlich wie die der p-substituierten Toluole und deren Komplexe in den Tab. 5 und 6 angegeben. Tab. 11 gibt die beobachteten Linien der A_2B_2 -Halbspektren der untersuchten Aromaten und π -Komplexe an. Dafür wurde die in 2.5.2) eingeführte Numerierung benutzt. In Tab. 12 sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zusammengefaßt.

Die erhaltenen PMR-Parameter der Naphthaline zeigen nach der Komplexbildung interessanterweise gleichartige Veränderungen wie die der p-substituierten Toluole.

3.2.3) Besprechung einzelner Spektren.

Die Gesamtheit der untersuchten Naphthalin-chrom(O)-tricarboxyl-Komplexe läßt sich in zwei Gruppen einteilen: π -Komplexe, bei denen die π -Bindung vom unsubstituierten Ring ausgeht und solche, bei denen auch der substituierte Ring der Komplexbildung fähig ist.

3.2.3.1) Selektive Bevorzugung des unsubstituierten Ringes zur π -Bindung.

Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - π -Komplexe 1, 4- und 2, 3-disubstituierter Naphthaline wurden mit dem Ziele untersucht, festzulegen ob die π -Bindung vom substituierten oder vom unsubstituierten Ring der Naphthaline ausgeht. Die verwendeten Substituenten waren sowohl elektronenschiebender, als auch elektronenziehender Art, nämlich OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, F und COOCH_3 .

Die FMR-Spektren der mit obigen Gruppen disubstituierten Naphthaline gleichen sich bezüglich des Erscheinungsbildes der Ringprotonensignale weitgehendst. Die beiden Protonenpaare des unsubstituierten Rings geben zu einem A_2B_2 -System Anlaß, die beiden identischen Protonen des substituierten Rings jeweils zu einer relativ schmalen Linie.

In den 2, 3-disubstituierten Derivaten ist die Entscheidung, welches Multiplett des A_2B_2 -Systems den 5, 8-Protonen zugeschrieben werden muß, durch die merkliche Kopplung zwischen den 1, 4- und 5, 8-Protonen der beiden Ringe, die zu einer geringfügigen Linienverbreiterung führt, recht einfach. In den 1, 4-disubstituierten Naphthalinen kann mit großer Sicherheit analog allen bisherigen Beobachtungen angenommen werden, daß die 6, 7-Protonen stärker als die 5, 8-Protonen abgeschirmt sind.

Besonders im 1,4-Difluornaphthalin wird diese Entscheidung sehr

erleichtert, da die Fluoratome nicht nur mit den Protonen des substituierten Ringes koppeln, was eine Aufspaltung des Einzelsignals in ein Triplett zur Folge hat, sondern auch mit den Protonen des unsubstituierten Ringes in merkliche Wechselwirkung treten. Diese ^{19}F - ^1H -Kopplung führt zu einer Feinaufspaltung des Multipletts der 5, 8-Protonen. Hingegen bleibt das Multiplett der 6, 7-Protonen unaufgespalten. Es ergibt sich eindeutig, daß im Falle des 1,4-Difluornaphthalins die Signale der 5, 8-Protonen bei niedrigeren Feldstärken erscheinen als die der 6, 7-Protonen.

Das gleiche darf auch beim 1,4-Dicarbomethoxynaphthalin angenommen werden. Hier fällt noch die große Verschiebung des 5, 8-Protonensignals nach niedrigen Feldern auf, die der induktiven Wirkung der beiden Carbomethoxygruppen zuzuschreiben ist.

Bei der Musterung der PMR-Spektren der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - π -Komplexe mit den erwähnten Naphthalinderivaten ist ein Verharren des Einzelsignals am gleichen Ort, wie in dem freien Aromat und eine Verschiebung der beiden A_2B_2 -Multipletts um etwa 100 Hz nach höheren Feldstärken festzustellen. Gleichzeitig ist damit ein Auseinanderrücken der A_2B_2 -Systeme verbunden.

Das bedeutet, daß überraschenderweise die Komplexbildung in diesen Fällen ausschließlich vom unsubstituierten Ring ausgeht. Der elektronische Charakter der Substituenten scheint keinerlei Rolle zu spielen.

3.2.3.2) Entstehung von stellungsisomeren π -Komplexen.

Werden 1,4- und 2,3-Dimethyl- und 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin an die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe π -gebunden, so ist das Erscheinungsbild der PMR-Spektren wesentlich komplizierter als im vorhergehenden Abschnitt. Durch einfache Überlegung kann aus den Spektren auf das Vorliegen von Gemischen stellungsisomerer π -Komplexe geschlossen werden.

Die PMR-Spektren der beiden Dimethylnaphthaline gleichen bezüglich der Ringprotonensignale völlig den in 3.2.3.1) beschriebenen Derivaten. Hingegen erscheinen in den PMR-Spektren der π -Komplexe zwei A_2B_2 -Systeme unterschiedlicher Intensität, eines davon an etwa der gleichen Stelle wie in den freien Aromaten, das andere um etwa 100 Hz nach höheren Feldern verschoben. Ebenso tritt je ein Singlett in beiden eben erwähnten Bereichen auf. Deren Intensität entspricht immer der Hälfte eines A_2B_2 -Systems im anderen Bereich. Erschwert wird die Analyse der PMR-Spektren durch teilweise Überlagerungen der Signale in den beiden Bereichen.

Das A_2B_2 -System, das an der gleichen Stelle erscheint, wie in den Kohlenwasserstoffen, und das um ca. 100 Hz verschobene Singlett ist in beiden Fällen unschwer einem π -Komplex zuzuordnen, dessen Zentralmetall an dem substituierten Ring π -gebunden ist. Die übrigen Ringprotonensignale in den beiden Spektren sind jeweils einem stellungsisomeren π -Komplex zuzuschreiben, mit der $Cr(CO)_3$ -Gruppe am unsubstituierten Ring.

Für 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin-chrom(0)-tricarbonyl treten zwei A_2B_2 -Systeme auf, neben Signalen der Methylgruppen. Das A_2B_2 -System, das nach höheren Feldern verschoben ist, wird vollkommen analog dem Komplex zugeordnet, bei dem das Zentralmetall am unsubstituierten Ring π -gebunden ist, das praktisch nicht verschobene A_2B_2 -System, dem Stellungsisomeren.

Aus den PMR-Spektren der drei Komplex-Isomerengemische kann auch sofort die Konzentration angegeben werden, in der jeweils die beiden Komponenten im Gemisch vorliegen. Die Intensitäten zweier vergleichbarer Protonensignale liefern das Mengenverhältnis. Es hat sich als besonders günstig erwiesen, zu diesem Zweck die Signale der Methylprotonen heranzuziehen, da diese die intensivsten Linien im Spektrum sind.

Die entsprechenden methylierten Verbindungen zeigen die gleiche Erscheinung, jedoch weniger deutlich ausgeprägt.

3.2.3.4) Strukturbestimmung von 1,4,6,7-Tetramethylnaphthalin-chrom(0)-tricarbonyl.

Das streng gesetzmäßige Verhalten der Signalverschiebungen von Ringprotonen aromatischer Verbindungen bei der π -Komplexbildung erlaubte eine Strukturanalyse von 1,4,6,7-Tetramethylnaphthalin-chrom(0)-tricarbonyl ⁸⁷⁾. Der zugehörige freie Kohlenwasserstoff zeigt 4 Linien im PMR-Spektrum bei 453.2, 416.5, 150.8 und 138.7 Hz bei tieferen Feldern gegen i. TMS mit den relativen Intensitäten 1 : 1 : 3 : 3. Unter Berücksichtigung der chemischen Verschiebungen der Protonen der substituierten Ringe im 1,4- und 2,3-Dimethylnaphthalin, ist die Zuordnung der obigen vier Linien der Reihenfolge nach zu den 5, 8- und 2, 3-ständigen Ringprotonen und zu den 1, 4- und 6, 7-ständigen Methylgruppen möglich.

Analoge Überlegungen liefern die chemischen Verschiebungen der beiden denkbaren stellungsisomeren π -Komplexe des 1,4,6,7-Tetramethylnaphthalins. Zur Verdeutlichung sei auf Abb. 4 hingewiesen:

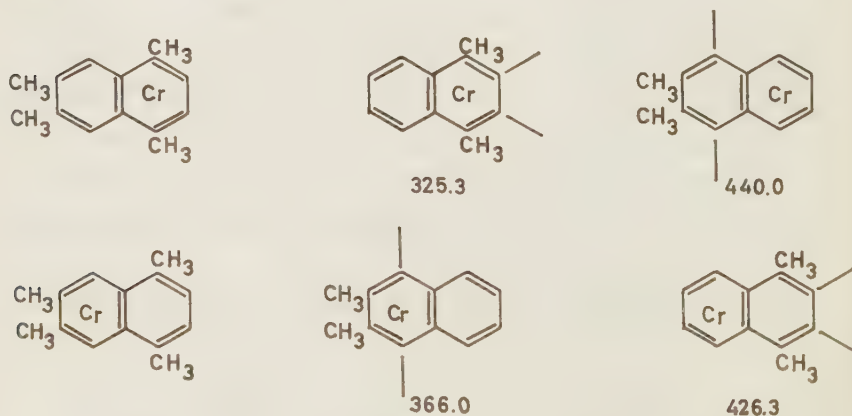
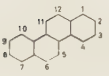


Abb. 4

Tab. 14 Chemische Verschiebungen der Ringprotonen kondensierter Aromaten und Aromat-chrom(O)-tricarbone in Hz.

	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆	V ₇	V ₈	V ₉	V ₁₀	
	476.3	467.0	476.3	469.5	469.5	476.3	467.0	476.3	469.5	469.5	
	337.0	361.1	337.0	450.0	467.5	474.8	474.8	474.8	467.5	450.0	
	473.8	432.2	432.2	473.8	473.8	432.2	432.2	473.8	498.0	498.0	
	35.0	305.	305.	35.0	44.7	434.	434.	44.7	459.	459	
	458	429.5	429.5	458	458	458	458	458	458	458	
	376.7	332.4	332.4	376.7	464	464.	464.	464.	464.	464	
	460.5	444.7	445.7	505.5	505.5	445.7	444.7	460.5	451.0	451.0	
	360.5	331.0	332.0	397.0	498.8	461.	461	461.	457.2	438.4	
	467	454	454	523.	574.	517	467.	454	454.	523	V ₁₁ V ₁₂
	372.	337.	337.	407.	515.	484.	479.	463.	463	520.	500. 460

In Abb. 4 sind unter den Formeln der vier möglichen Dimethylnaphthalin-chrom(O)-tricarboxyl je eine chemische Verschiebung derjenigen Protonen angegeben, die im Formelbild durch Valenzstriche hervorgehoben sind.

Das PMR-Spektrum des 1,4,6,7-Tetramethylnaphthalin-chrom(O)-tricarboxyls zeigt im Ringprotonengebiet 2 Linien bei 423.8 und 367.5 Hz, wodurch eindeutig die π -Bindung des 6,7-methylierten Ringes bewiesen ist. In diesem Falle tritt kein stellungs-isomerer Komplex auf.

3.3) PMR-Untersuchungen an kondensierten Aromat-chrom(O)-tricarboxylen.

Nachdem die PMR-Spektren bei den Naphthalin- π -Komplexen eindeutige Strukturermittlungen ermöglichten, lag es nahe, die Untersuchungsmethode auch auf kondensierte Aromat- π -Komplexe auszudehnen. Gewisse Grenzen werden der Anwendung durch die meist geringe Löslichkeit der Komplexe in beliebigen Lösungsmitteln gesetzt ¹⁵⁾. Die bisher verfügbaren Komplexe waren jedoch von ausreichender Löslichkeit in Chloroform- d_1 , lediglich das recht empfindliche Anthracen-chrom(O)-tricarboxyl ⁸⁸⁾ mußte wegen seiner Reaktivität gegen halogenierte Methane in Benzol- d_6 vermessen werden.

Es wurden die π -Komplexe des Phenanthrens, Anthracens, Pyrens, Chrysens und Fluoranthens untersucht. Die PMR-Spektren der freien Kohlenwasserstoffe ^{50, 58, 89, 90)} sind unter Zuhilfenahme des Ringstrommodells ⁶²⁾ ganz oder teilweise analysierbar. Eine Erleichterung bei der Spektralanalyse bedingt die verschwindend kleine Spin-Spin-Kopplung von Protonen verschiedener Ringe. Das Gesamtspektrum kann demzufolge in die relativ einfachen Teilspektren der einzelnen Ringe zerlegt werden. In Tab. 14 sind die chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonensorten der Aromaten und deren π -Komplexe aufgeführt.

Im folgenden sollen die theoretischen PMR-Spektren der verschiedenen denkbaren π -Komplexe der kondensierten Aromaten beschrieben werden, wenn das Übergangsmetall an verschiedenen Ringen π -gebunden ist. Die Anordnung wurde nach steigender Kompliziertheit der PMR-Spektren getroffen.

3.3.1) Pyren und Pyren-chrom(0)-tricarboxyl.

Die vier kondensierten Ringe des Pyrens tragen 10 Protonen, die in vier voneinander unabhängige Spinsysteme geteilt werden können. Es liegen zwei identische A_2B - und zwei identische A_2 -Systeme vor. Erstere bilden ein typisches Multiplett, das aus acht Linien besteht, letztere eine scharfe Einzellinie im PMR-Spektrum.

Tritt die Komplexbildung an einem der Ringe mit drei Protonen auf, so müssen die folgenden Protonensysteme resultieren: 2 verschiedene A_2B -Systeme, von denen eines gegenüber dem Pyren um ca. 100 Hz nach höheren Feldern verschoben sein muß und ferner zwei identische AB -Systeme, die etwa am Ort des A_2 -Signals als typisches Quartett erscheinen.

Wird hingegen die π -Bindung von einem Ring mit zwei Protonen ausgebildet, so erhielte man zwei identische ABC -Systeme und zwei verschiedene A_2 -Systeme, von denen eines nach höheren Feldern verschoben wäre.

Das beobachtete PMR-Spektrum, (Tab. 14) , deckt sich völlig mit dem theoretisch zu erwartenden des zuerst beschriebenen π -Komplexes. Damit ist die Struktur eindeutig bestimmt. Isomere wurden nicht beobachtet. 87)

3.3.2) Anthracen und Anthracen-chrom(0)-tricarboxyl.

Die Protonen des freien Anthracens bilden 3 voneinander nahezu unabhängige Spinsysteme. Die vier Protonen der beiden Außenringe

bilden zwei identische A_2B_2 -Systeme, die beiden Protonen des Mittelrings ein A_2 -System. Die A_2B_2 -Systeme ergeben ein dem Naphthalin analoges PMR-Spektrum, das A_2 -System erscheint als leicht verbreiterte Linie. Die chemischen Verschiebungen der Protonen sind erwartungsgemäß größer als im Naphthalin, da hier drei Ringstromzentren vorliegen.

Nach π -Bindung der $Cr(CO)_3$ -Gruppe an einem Seitenring müssen zwei verschiedene A_2B_2 -Systeme zu beobachten sein, eines an nahezu der gleichen Stelle wie im Anthracen, das andere um ca. 100 Hz nach höheren Feldern verschoben. Ferner sollte - im wesentlichen unverändert - das Signal des A_2 -Systems erscheinen.

Würde hingegen die π -Bindung vom Mittelring ausgehen, so würde sich gegenüber dem Anthracen nur die Abschirmung der A_2 -Protonen erhöhen, die beiden identischen A_2B_2 -Systeme der Seitenringprotonen erschienen im gleichen Frequenzbereich wie im freien Kohlenwasserstoff.

Das PMR-Spektrum zeigt ein A_2 - und ein A_2B_2 -System im gleichen Gebiet wie das Anthracen und ein nach höheren Feldern verschobenes A_2B_2 -System. Letzteres kommt den Protonen zu, die am Ring sitzen, der die π -Bindung betätigt. Das beweist eindeutig die Bindung des Metalls an einen Seitenring des Anthracens.

3.3.3) Fluoranthen und Fluoranthen-chrom(O)-tricarbonyl.

Die Protonen bilden im Fluoranthen drei getrennte Spinsysteme. Die beiden Spinpaare des ankondensierten Benzolsystems sind wieder ein A_2B_2 -Fall. Die Protonen des ankondensierten Naphthalingerüsts bilden zwei identische ABC-Systeme, deren PMR-Spektren z.Zt. nicht analysierbar sind. In Tab. 14 sind anstelle der chemischen Verschiebungen dieser Protonen nur geschätzte Werte angegeben.

Vom Fluoranthen sind drei stellungsisomere π -Komplexe denkbar.

Die π -Bindung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an den Fünfring, die jedoch unwahrscheinlich ist, würde am PMR-Spektrum gegenüber dem freien Aromat nahezu nichts verändern.

Bei der π -Bindung an einem der beiden Ringe des Naphthalingerüsts hingegen würden zwei verschiedene ABC-Systeme, von denen eines nach höheren Feldern verschoben wäre, erscheinen. Ferner muß noch ein kaum analysierbares ABCD-System der Protonen des Benzolsystems am Ort des A_2B_2 -Systems im Fluoranthren erwartet werden, da die Symmetrie des Aromaten bei solch einer Komplexbildung empfindlich gestört wäre.

Bei der π -Bindung an den ankondensierten Benzolring erfahren dessen Protonen eine höhere Abschirmung, d.h. das A_2B_2 -System würde um ca. 100 Hz nach höheren Feldern verschoben werden. Die Signale der ABC-Protonen des Naphthalingerüsts würden keine Verschiebung bei der Komplexbildung erleiden.

Ein PMR-Spektrum, welches sich mit dem zuletzt beschriebenen deckt wurde für Fluoranthren-chrom(O)-tricarbonyl beobachtet, womit der Beweis erbracht ist, daß die π -Bindung vom ankondensierten Benzolring ausgeht.

3.3.4) Phenanthren und Phenanthren-chrom(O)-tricarbonyl.

Die Protonen der beiden Außenringe des Phenanthrens bilden zwei identische ABCD-Systeme, die des Mittelrings ein A_2 -System. Während die intensivste Linie des PMR-Spektrums sofort dem A_2 -System zugeordnet werden kann, ist die Analyse des ABCD-Systems schwieriger. Nach der Ringstromtheorie ⁵⁸⁾ können vier verschiedene chemische Verschiebungen für die Protonen der Außenringe erwartet werden. Die geringste Abschirmung kommt den 4, 5-ständigen Protonen (Tab. 14) zu. Stärker abgeschirmt sind die 1, 8-, am stärksten abgeschirmt sind die 2, 3- und 6, 7-ständigen Protonen.

Es ist zu erwarten, daß die Differenzen der Abschirmungen der 2, 7- und 3, 6-ständigen Protonen nur gering sind. Im PMR-Spektrum erscheint ein Multiplett der relativen Intensität 2 bei sehr niedrigen Feldstärken, das den 4, 5-Protonen zukommt. Bei 460.5 Hz ein weiteres der gleichen Intensität, das den 1, 8-Protonen zugeordnet wird. Bei ca. 445.0 Hz schließlich ein Multiplett der Intensität 4, dieses kann nur von den 2, 3, 6 und 7-Protonen herrühren. Eine Berechnung des Spektrums mit dem FREQUINT IV - Programm zeigt, daß ein solches Multiplett resultiert, wenn sich die chemischen Verschiebungen der 2, 7- und der 3, 6-Protonen um etwa 1 Hz unterscheiden.

Vom Phenanthren-chrom(0)-tricarbonyl liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor ⁹¹⁾, wonach das Chrom an einem Außenring π -gebunden ist. Das PMR-Spektrums des Komplexes sollte demzufolge zwei verschiedene ABCD-Systeme zeigen, von denen eines nach höheren Feldern verschoben wäre und ein AB-System, da die Symmetrie des Mittelrings durch die π -Bindung gestört wird. Tatsächlich beobachtet man ein Liniensystem, ähnlich wie im Phenanthren mit der relativen Gesamtintensität 6 und drei Multipletts bei höheren Feldstärken mit den relativen Intensitäten 1 : 1 : 2. Die Zuordnung dieser drei Signale ist recht einfach, der Reihenfolge nach müssen es die Signale der 4, 1 und 2,3-Protonen des π -gebundenen Ringes sein. Die chemische Verschiebung zwischen den Protonen 2 und 3 dürfte auch hier nicht höher als 1 Hz sein.

Das PMR-Spektrum beweist die Richtigkeit der Röntgenstrukturanalyse, da, wenn die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an den Mittelring π -gebunden wäre, nur das A_2 -System der 9, 10-Protonen nach höheren Feldstärken verschoben erschiene. Die beiden identischen ABCD-Systeme träten an der gleichen Stelle wie im Phenanthren auf.

3.3.5) Chrysen und Chrysen-chrom(0)-tricarbonyl.

Das PMR-Spektrum des Chrysens ist wegen der geringen Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs mit aufnahmetechnischen Mängeln behaftet und daher nicht so eindeutig zu analysieren, wie die der vier schon beschriebenen Aromaten. Man erkennt drei gleichintensive Multipletts, die zwanglos nach steigender Feldstärke den 4,5,10,11-, 1,6,7,12- und 2,3,8,9-Protonen zugeordnet werden können. Theoretisch wären zwei identische ABCD- und zwei AB-Systeme zu erwarten. Ihr Vorliegen ist aus dem Spektrum mit Sicherheit zu entnehmen. Das Erscheinungsbild des ABCD-Systems gleicht dem des Phenanthrens.

Für den Eintritt der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe gibt es zwei Möglichkeiten. Träte sie in einen der beiden gleichartigen Mittelringe, so würde das zu erwartende Spektrum aus zwei nahezu gleichen ABCD-Systemen und zwei stark unterschiedlichen AB-Systemen, von denen eines nach höheren Feldern verschoben wäre, bestehen.

Wird die π -Bindung andererseits von einem Außenring betätigt, dann verbleiben ein ABCD- und zwei etwas verschiedene AB-Systeme im gleichen Frequenzbereich wie im Chrysen, während ein ABCD-System stark nach höheren Feldstärken, ähnlich wie beim Phenanthren verschoben wird.

Das PMR-Spektrum des Chrysen-chrom(0)-tricarbonyls spricht eindeutig für die zweite Variante. Die in Tab. 14 getroffene Zuordnung der Signale wurde durch konsequente Anwendung der Ringstromtheorie gewonnen.

3.3.6) Gesetzmäßigkeiten der π -Komplexbildung kondensierter Aromaten.

Zusammenfassend kann über den Eintritt der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe in kondensierte aromatische Systeme festgestellt werden:

In allen bisher untersuchten Fällen vermag ein kondensiertes aromatisches System nur eine einzige $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe zu binden. Dabei wird die π -Bindung von dem Ring betätigt, von dem sich unter Einbeziehung der übrigen Ringe des kondensierten Systems die wenigsten Naphthalinstrukturen bilden lassen. In Abb. 5 ist die Anzahl dieser Strukturen jedes Rings für die untersuchten Aromaten angegeben.

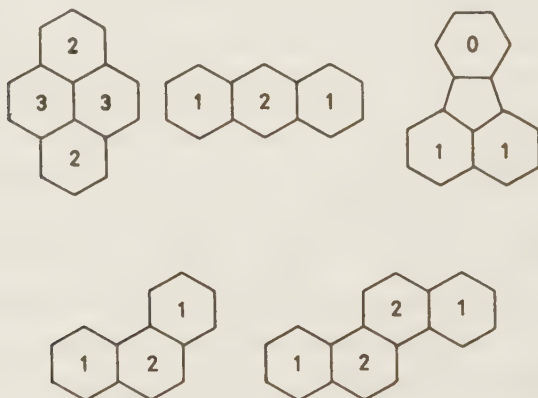


Abb. 5

Die Regel gilt in allen 5 Fällen uneingeschränkt. Wenden wir sie auf das 5,12-Dihydrotetracen-chrom(0)-tricarbonyl ¹⁶⁾ an, so folgt sofort, daß die Komplexbindung vom benzoiden Ring ausgehen muß, da sich von diesem keine Naphthalinstrukturen bilden lassen. Damit sind auch die anderen Eigenschaften dieser Verbindung, wie große Beständigkeit, und gelbe Farbe gut zu vereinbaren.

3.4) PMR-Untersuchungen an π -Indenyl-Metallkomplexen.

Das freie Indenyl-anion zeigt als Natriumsalz in Dimethylsulfoxyd ein leicht analysierbares PMR-Spektrum. Die vier

verschiedenen Protonensorten haben unterschiedliche chemische Verschiebungen und bilden ein A_2B_2 - und ein A_2B -System. Alle PMR-Parameter sind bestimmbar und in Tab. 15 angegeben. Die

Tab. 15 PMR-Parameter einiger Indenyl-Verbindungen in Hz.

Verbindung	Lsgsm.	$\nu_{1,3}$	ν_2	$\nu_{4,7}$	$\nu_{5,6}$	J_{12}	
C_9H_7Na	DMSO	356.9	395.1	437.2	387.5	3.4	$J_{45} = 7.9$ [Hz] $J_{46} = 1.2$ $J_{47} = 0.3$ $J_{56} = 6.2$
$C_9H_7Ir(CO)_2$	C_6H_{12}	334.1	360.4	430.2	430.2	2.9	
$C_9H_7Rh(CO)_2$	CS_2	339.5	360.3	422.0	422.0	2.9	
$(C_9H_7)_2Ru$	$DCCl_3$	292.0	274.3	398.0	398.0	2.2	
$(C_9H_7)_2Fe$	$DCCl_3$	275.8	241.9	411.7	411.7	2.5	
$[(C_9H_7)_2Co]^+$ NO_3^-	D_2O	371.9	347.9	456.4	415.6	2.6	

π -Indenylkomplexe zeigen ähnliche Spektren, doch fallen hier meist die chemischen Verschiebungen der vier Sechsringprotonen zusammen, wodurch eine Bestimmung der dazugehörigen Kopplungskonstanten unmöglich wird. Die chemischen Verschiebungen werden durch die verschiedenen Lösungsmittel, die zur Aufnahme der Spektren verwandt werden mußten, etwas verfälscht.

Zwischen den PMR-Spektren von π -Indenylkomplexen mit einem und solchen mit zwei Indenylen am Zentralmetall, stellt man einen tiefgreifenden Unterschied fest. Während in beiden Fällen die Signale der Sechsringprotonen im wesentlichen an der gleichen Stelle wie im freien Anion erscheinen, erfahren die Signale der drei Fünfringprotonen in den Monoindenyl- π -Komplexen durch die am Fünfring angreifende π -Bindung eine etwa gleichstarke Verschiebung nach höheren Feldern. Bei den Diindenylen ist dagegen

die Verschiebung des Signals des 2-ständigen Protons sehr viel stärker, als die Signalverschiebung der 1,3-ständigen Protonen.

Dieser Befund ist zunächst überraschend, doch kann die Erscheinung leicht verstanden werden, wenn angenommen wird, daß die beiden Indenyle an das Metall so gebunden sind, daß die ankondensierten Sechsringe in "trans"-Stellung zueinander stehen. In diesem Fall vermag der vom Magnetfeld in den Sechsringen induzierte Ringstrom die effektive Feldstärke besonders an dem 2-ständigen Proton so zu schwächen, daß dessen Resonanz erst bei höheren Feldstärken erfolgt. Die Erscheinung, daß Protonen, die sich oberhalb eines aromatischen Ringes befinden, eine starke, zusätzliche Abschirmung erfahren, wurde zuerst an den 1,4-Poly-methylen-benzolen beobachtet ⁵⁹⁾.

Die trans-Stellung der Indenyle wurde auch zur Erklärung des Dipolmoments von Diindenyl-eisen(II) ⁵⁷⁾ und von Diindenyl-ruthenium(II) ⁹²⁾, welches in Lösung zu $O [D]$ gefunden wurde, herangezogen. Dagegen fand sich im Kristall des $(C_9H_7)_2Fe$ eine "verdrehte cis-Konfiguration" der aromatischen Liganden ⁹³⁾.

Die chemischen Verschiebungen der Fünfringprotonen des Diindenyl-cobalt(III)-kations ^{94, 95)} liegen naturgemäß bei viel niedrigeren Feldstärken, da die positive Gesamtladung eine Ver-ringerung der Abschirmung verursacht. Da auch hier die 1,3-Pro-tonen weniger stark als die 2-Protonen abgeschirmt sind, wie dies auch bei Diindenyl-eisen(II) ^{96, 97)} und Diindenyl-ruthenium(II) ⁹⁸⁾ der Fall war, müssen die Indenyle wieder in trans-Stellung angeordnet sein.

Die Kopplungskonstante J_{12} im Fünfring, die direkt aus der Auf-spaltung des Dubletts der 1, 3- oder des Tripletts des 2-Protons erhalten wird, nimmt bei der Komplexbildung stark ab. Die Ab-nahme ist von der gleichen Größenordnung, wie die Beteiligung

der π -Elektronen an dieser Kopplung^{69, 70)}. Bei den Monoinden-nylen $C_9H_7Ir(CO)_2$ ⁹⁹⁾ und $C_9H_7Rh(CO)_2$ ⁹⁹⁾ ist die Abnahme der Kopp-lungskonstante geringer als bei den untersuchten Diindenylen. Das läßt auf eine geringere π -Elektronenabgabe bei den Monoindenylen an das Metall schließen. Beim Übergang $(C_9H_7)_2Fe$ zu $(C_9H_7)_2Ru$ ist eine weitere Verkleinerung der Kopplungskonstante J_{12} festzu-stellen, die einer Zunahme der Bindungsfestigkeit Ring-Metall ent-spricht.

Die kleine Zahl bisher bekannter π -Indenylkomplexe schränkt die Aussagemöglichkeit an diesem außerordentlich interessanten Ligan-densystem stark ein. Trotzdem gelang es, mit Hilfe der PMR-Spek-troskopie zu neuen Erkenntnissen zu gelangen, die mit anderen Methoden nicht so klar zu erhalten gewesen wären.

3.5) PMR-Spektren von Metall- σ -Cyclopentadienylen.

Die Cyclopentadienylgruppe kann auf zweierlei Arten an ein Me-tall gebunden werden. Entweder unter Beteiligung aller 6 π -Elek-tronen an einer π -Bindung, oder nur zweier Elektronen an einer Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung. Während von π -Komplexen eine kaum noch überschaubare Vielzahl von Verbindungen verifiziert und auch schon zum Teil spektroskopisch untersucht worden ist, war unsere Kenntnis von σ -Cyclopentadienylverbindungen nicht so umfassend (101).

Bei den π -gebundenen Cyclopentadienylen gelangen Röntgenanalyse, IR-, UV- und PMR-Spektroskopie getrennt zu der gleichen Aussage, daß der Cyclopentadienylring pentagonal-symmetrisch vorliegt, somit alle Ringprotonen gleicher Art sind und das Metall sich axialsymmetrisch über der Mitte des Ringes befindet.

Bei σ -gebundenen Cyclopentadienylringen tritt nun eine Diskre-panz zwischen UV- und IR-Ergebnissen einerseits, sowie PMR-Be-funden andererseits auf. Im PMR-Spektrum ist nämlich nur ein

scharfes Signal, genau wie bei den π -gebundenen Cyclopentadienylringen, allerdings meist bei tieferen Feldern, zu sehen. Hin- gegen zeigen UV- und IR-Spektren das Vorhandensein zweier kon- jugierter Doppelbindungen ¹⁰²⁾ und auch das Vorliegen einer lo- kalisierten Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung an. Für erstere spricht auch die Reaktion, die diese Verbindungen meist bereitwillig mit 1,4-dienophilen Agentien eingehen ¹⁰³⁾. Diese Bindungsver- hältnisse würden aber eine Differenzierung der Fünfringprotonen in drei verschiedene Sorten zur Folge haben, die im PMR-Spektrum zu Signalen mit den relativen Intensitäten 2 : 2 : 1 Anlaß geben würden.

Eine Hypothese zur Deutung des Einzelsignals im PMR-Spektrum lief auf die Annahme einer Rotation des Fünfrings hinaus ¹⁰⁴⁾, die so rasch erfolgt, daß im PMR-Spektrum nur eine Protonensorte festgestellt werden kann. Dies wäre eine Art "Valenztautomerie" nach DOERING ¹⁰⁵⁾. DOERING konnte zeigen, daß in bestimmten un- gesättigten Systemen C-C-Bindungen gelöst und wiedergebildet werden können. Eine Doppelbindung in Konjugation mit der zu lö- senden Bindung erniedrigt die zur Spaltung notwendige Energie um 21.8 Kcal/Mol. Bei zwei Doppelbindungen ist ein etwa doppelt so großer Betrag zu erwarten. Ferner wurde gefunden, daß gespann- te C-C-Bindungen viel leichter, als normale C-C-Bindungen gelöst werden. Im 3,4-Homotropyliden wurde ein System gefunden, das eine gespannte C-C-Bindung in Konjugation mit zwei Doppelbindun- gen enthält und bei einer COPE-Umlagerung ¹⁰⁶⁾ in sich selbst übergeht.



Während das IR-Spektrum dieser Verbindung keine Besonderheiten

aufweist, ist das PMR-Spektrum nur bei -50°C mit der angegebenen Formel zu vereinbaren. Bei 180°C erscheint dagegen ein Spektrum, welches keiner reellen Verbindung entspricht, sondern die Mittelwerte der Protonensignale zwischen den von ihnen bei der Umlagerung eingenommenen Positionen angibt. Dies hängt mit den kleinen Energiebeträgen der PMR-Übergänge zusammen. Nach der Unschärferelation benötigt man zu ihrer Messung längere Zeit, als beispielsweise für die energiereicheren IR-Übergänge. Erfolgt nun während der Meßzeit eine Umlagerung, so wird nur der Mittelwert zwischen den PMR-Übergangsenergien der beiden Positionen, die das System vor und nach der Umlagerung einnimmt, gemessen.

Betrachten wir einen an ein Metall gebundenen Cyclopentadienylring, so sehen wir, daß eine Lösung der C-Bindung wie im 3,4-Homotropyriden durch zwei Faktoren ermöglicht wird:

- 1) eine nicht sehr starke Metall-Kohlenstoff-C-Bindung
- 2) zwei zu dieser konjugierte Doppelbindungen.

Das bedeutet, daß eine dauernde thermische Umlagerung in sich selbst erfolgen kann, die zwanglos das Auftreten nur eines scharfen PMR-Signals, sowie die IR- und UV-Spektren, und die Diels-Alder-Reaktion erklärt.

Um jedoch unsere Behauptung beweisen zu können, mußte ein System gefunden werden, dessen PMR-Spektrum bei genügender Abkühlung und damit einhergehender Verlangsamung der thermischen Umlagerung für die Protonen des C-gebundenen Fünfrings drei Signale im Verhältnis $2 : 2 : 1$ zeigt. Die Aussicht solch ein System zu finden war dort am größten, wo die stärkste Metall-Kohlenstoff-C-Bindung zu erwarten war. Da die Bindungsstärke bei den Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen gering ist, lenkten wir unser Augenmerk auf die Cyclopentadienylverbindungen der IV. Hauptgruppe. Deren leichte Homologen sind für die Ausbildung sehr stabiler Metall-Kohlenstoff-C-Bindungen bekannt.

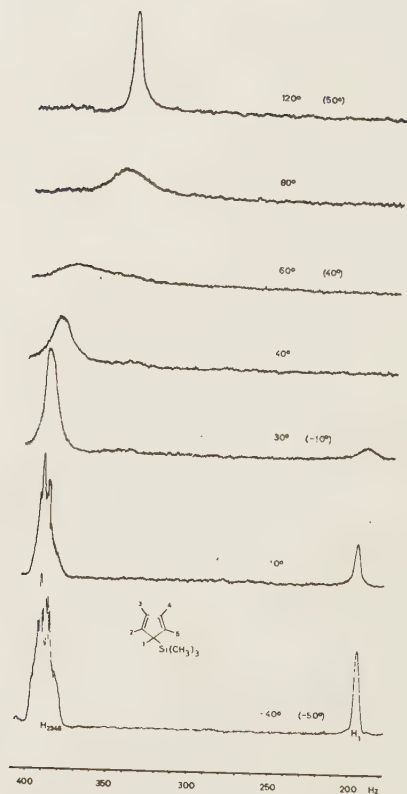


Abb. 6 PMR-Spektrum der Fünfringprotonen von Trimethyl-cyclopentadienyl-silan bei verschiedenen Temperaturen. Die eingeklammerten Werte geben die Temperaturen an, bei denen für Dimethyl-dicyclopentadienyl-german ähnliche Spektren erhalten werden.

Als repräsentative Vertreter wurden folgende Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen PMR-spektroskopisch vermessen:

Trimethyl-cyclopentadienyl-silan ^{107, 100)}

Dimethyl-dicyclopentadienyl-german

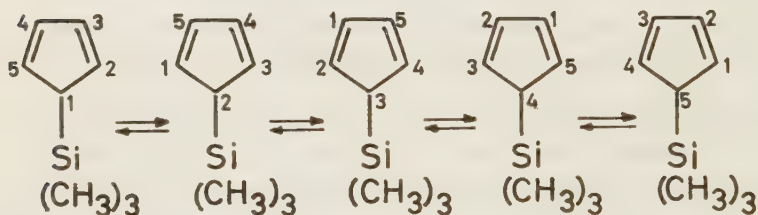
Tetracyclopentadienyl-stannan ¹⁰⁸⁾.

Das PMR-Spektrum von Trimethyl-cyclopentadienyl-silan wurde vor längerer Zeit beschrieben ¹⁰⁹⁾. Die Deutung erfolgte so, daß sich zwei Methylgruppen von der dritten durch eine chemische Verschiebung unterscheiden sollten. Weiterhin wurden 2 Signale für die Cyclopentadienylprotonen - eines im Olefingebiet mit der Intensität 4 und eines mit der Intensität 1 im Gebiet von tertiären Protonen - erkannt. Das vermessene Präparat war gaschromatographisch gereinigt und analysenrein.

Unsere Beobachtungen lieferten bei Raumtemperatur nahezu das gleiche Spektrum. Lediglich das Signal der "unterschiedlichen" Methylgruppe und das des "tertiären" Protons bei 172.0 Hz war viel schwächer, als es nach obiger Zuordnung zu erwarten gewesen wäre. Mithin müssen diese Signale irgendwelchen Folgeprodukten der eigentlichen Verbindung angehören, die sich destillativ nicht abtrennen lassen. Frisch destillierte Proben zeigen bereits diese Signale, wenn auch nur mit geringer Intensität. Nach Aufbewahrung einer frisch destillierten Probe bei 50°C über 24 h zeigt das PMR-Spektrum eine wesentliche Vergrößerung dieser Banden, während die Banden der eigentlichen Verbindung kleiner werden. Die C-H-Analyse wird durch Folgeprodukte nicht beeinflusst.

Sieht man von diesen Verunreinigungen ab, so besteht das Spektrum des Trimethyl-cyclopentadienyl-silans bei Raumtemperatur aus zwei sehr breiten Banden der Intensitäten 4 : 1 im Olefin- und im t-Proton-gebiet (Abb. 6), sowie einer scharfen Linie bei - 3.5 Hz mit der Intensität 9. Beim Abkühlen der Probe finden lediglich an den ersten beiden Banden, die den Fünfringprotonen

zuzuordnen sind, Strukturveränderungen statt (Abb. 6), während die scharfe Linie der Methylprotonen dergleichen nicht erfährt. Das breite Olefinsignal spaltet schließlich in ein feinstrukturiertes Multiplett auf. Das bei 30°C sehr flache Signal des aliphatischen Protons wird immer schärfer und zeigt bei -40°C eine deutliche Tripletstruktur. Diese wird durch Kopplung mit den am nächsten benachbarten Olefinprotonen hervorgerufen. Beim Erwärmen der Probe verschieben sich die beiden breiten Banden zu ihrem Schwerpunkt hin und bilden dort ein breites Signal (Abb. 6, 60°C). Bei höherer Temperatur (120°C) entsteht daraus eine scharfe Linie, die das Vorliegen eines symmetrisierten Fünfrings mit gleichartigen Protonen vortäuscht. In Wirklichkeit findet nur eine thermische Umlagerung etwa 1000 mal pro sec. statt.



Wie erwartet zeigt auch die untersuchte Germaniumverbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ein ähnliches Verhalten. Hier liegt jedoch die Temperatur, die zu einem raschen Bindungswechsel nötig ist, viel tiefer (50°C). Bei 100°C ist das Signal der Fünfringprotonen von der gleichen Halbwertsbreite, wie das der Methylgruppen. Das PMR-Spektrum ist erst bei -50°C mit der wirklichen Molekülstruktur zu vereinbaren.

Im Tetracyclopentadienyl-stannan ist die Umlagerungsenergie so klein, daß das Signal der Fünfringprotonen selbst bei -60°C als scharfe Linie, die von Satelliten begleitet ist ¹¹⁰⁾, erscheint.

Schließlich müßte auch Valenztautomerie auftreten, wenn der Cyclopentadienyl-Rest an ein C-Atom gebunden ist, das leicht Carboniumionen zu bilden vermag. An t-Butyl-cyclopentadien konnte jedoch der Effekt nicht beobachtet werden, da beim Erwärmen der Probe irreversible Änderungen im PMR-Spektrum auftraten.

Wird anstelle von Cyclopentadienyl Methylcyclopentadienyl an Zinn G-gebunden, - z.B. $(\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)_4\text{Sn}$, eine gelbe, stabile Flüssigkeit - so zeigt das PMR-Spektrum, daß überraschenderweise der Cyclopentadienylring definiert mit dem methylierten C-Atom an das Zinn gebunden ist. Auch bei 160°C ist keine Verschiebung der Ringprotonensignale, die eine Valenztautomerie anzeigen würde, erkennbar. Durch Ringsubstitution wird also die thermische Umlagerung erschwert, bzw. ganz verhindert.

Tab. 15

Verbindung	ν_1	$\nu_{2,5}$	$\nu_{3,4}$	ν_{SiMe}	ν_{CMe}	$T^\circ\text{C}$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	194.	389.	389.	-3.5		-40
	345.	345.	345.	-3.5		120
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$	210.5	389.	398.	-6.0		-50
	352.	352.	352.	-6.0		50
$(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Sn}$	353.5	353.5	353.5			-60, 80
$(\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)_4\text{Sn}$	-	300.5	361.0	-	130.0	30, 160

Welche Informationen können aus den beschriebenen Befunden der Protonensignale bei G-Cyclopentadienylverbindungen erwartet werden? Da die chemischen Verschiebungen der Olefinprotonen im wesentlichen vom Wechsel des Metalls unberührt bleiben (Tab. 15), kann ihre Kenntnis und die der chemischen Verschiebung des scharfen G-Cyclopentadienylsignals, recht genaue Verschiebungswerte des Protons liefern, das an das C-Atom gebunden ist, von dem auch die Metall-C-G-Bindung ausgeht. Die chemische Verschiebung dieses Protons wird stark vom Charakter der Metall-Kohlenstoff-Bindung

beeinflusst und gibt recht wertvolle Hinweise auf diesen. Es muß systematischen Auswertungen einer größeren Zahl von Spektren überlassen bleiben die in der vorliegenden Arbeit aufgezeigte Deutung der bislang ungeklärten Bindungsfrage in den σ -Cyclopentadienyl-metall-verbindungen in allen Feinheiten zu analysieren. Über die Potentialschwelle zwischen den valenztautomerer Konfigurationen läßt sich aber bereits jetzt eine Angabe machen.

Aus den PMR-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{Si C}_5\text{H}_5$ kann die Umlagerungsrate bei 0° zu 10 und bei 100°C zu 1000 pro sec. geschätzt werden. Geht man mit diesen Werten in eine Arrhenius-Gleichung ein, so erhält man einen Energiewert von ca. 3 Kcal/Mol für die Umlagerung.

4.) Experimenteller Teil

4.1) Aufnahme der PMR-Spektren.

Die Aufnahme der PMR-Spektren der Naphthalinderivate und p-substituierten Toluole, sowie der kondensierten Aromaten erfolgte in CCl_4 -Lösungen, die 1 mMol Aromat / 0.50 ml Lösung enthielten. Bei den Aromat-metall-komplexen wurde Chloroform- d_1 als Lösungsmittel verwendet. Die Konzentration betrug in allen Fällen, soweit genügende Löslichkeit vorlag, 0.50 mMol / 0.40 ml. Als innerer Standard wurde TMS zugefügt. Sämtliche in der vorliegenden Arbeit angegebenen chemischen Verschiebungen sind in Hz positiv nach tieferen Feldstärken angegeben. Die Eichung des Spektralbereichs erfolgte mittels der Seitenbandtechnik¹¹¹⁾. Zur Erzeugung der Audiofrequenz wurde ein HEWLETT-PACKARD Frequenzgenerator 200 CD benutzt. Die erzeugte Frequenz wurde mit einem HEWLETT-PACKARD Electronic Counter 521 C gemessen. Die Aufnahme der Spektren wurde mit einem analytischen PMR-Spektrometer VARIAN - A 60 bei 60 MHz vorgenommen. Die Arbeitstemperatur betrug 33°C. Eine Zusatzeinrichtung erlaubte freie Temperaturwahl von -60 bis + 200°C. σ -Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen wurden in Reinsubstanz, soweit flüssig, oder in toluolischer Lösung bei verschiedenen Temperaturen vermessen.

Die Gesamtspektren wurden im Maßstab 1 Hz = 1 mm, einzelne Teilbereiche im Maßstab 1 Hz = 5, bzw. 10 mm aufgenommen.

4.2) Darstellung der Substanzen.

Die Ausgangsmaterialien wurden vor ihrer Verwendung einer Reinigung unterworfen. (Destillation, Umkristallisation bzw. Sublimation). Benutzte Lösungsmittel waren absolut und stickstoffgesättigt. Die Komplexe wurden unter einer Inertgasatmosphäre aus gereinigtem, trockenem Stickstoff in SCHLENK-Gefäßen gehand-

habt. Absorptionsmittel, wie Silicagel (Fa. Hofmann) und Aluminiumoxid (Fa. Woelm) wurden bei 130° 4 h lang bzw. bei 180° 6 h lang im Hochvakuum ausgeheizt und anschließend unter Stickstoff aufbewahrt. Die Verminderung der Aktivität des neutralen Al_2O_3 erfolgte durch einen von der Herstellerfirma angegebenen Wasserezusatz.

C-H-Analysen ⁺⁾ wurden im Mikromaßstab gravimetrisch, Stickstoffanalysen ⁺⁾ azotometrisch, Chrom- und Molybdänanalysen ⁺⁺⁾ kolorimetrisch durchgeführt.

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Kapillaren unter Stickstoff bestimmt. Eine Korrektur wurde nicht angebracht.

4.2.1) p-Xylol-chrom(O)-tricarbonyl.

In einem von ÖFELE ¹¹²⁾ angegebenen Reaktionsgefäß, welches aus einem Kölbchen mit weitem Liebigkühler besteht, in dem eine V2A-Spirale mechanisch bewegt werden kann, wodurch kontinuierlich an die Kühlerwand sublimiertes Material wieder in das Kölbchen zurückbefördert wird, können die meisten Reaktionen von Aromaten mit Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe besonders vorteilhaft durchgeführt werden.

4.00 g (18.2 mMol) $Cr(CO)_6$, 4.00 g (37.7 mMol) p-Xylol, 10 ml Diäthylen-glycol-dimethyläther (Diglyme) und 1 ml 1,2-Dimethoxy-Äthan (DME) werden 48 h lang auf 160° erhitzt. Dabei werden 1.4 l CO freigesetzt. Das durch Zersetzungsprodukte dunkelgefärbte Reaktionsgemisch wird durch eine ca. 5 cm hohe Schicht Al_2O_3 , neutral, Aktivität VI, die sich auf einer G3-Schlenkfritte befindet, filtriert. Reaktionsgefäß und Al_2O_3 -Schicht werden mit

⁺⁾ Für die Durchführung der Analysen sei hier Frl. Ch.Hilmer und ⁺⁺⁾ Frl. U.Kohl herzlich gedankt.

Methylenchlorid ausgewaschen. Von der klaren, gelben Lösung werden die Lösungsmittel anfangs im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur, schließlich im HV bei 50° abgezogen. Der trockene, gelbe Rückstand wurde bei 100° im HV sublimiert. Ausbeute 3.90 g, 93.7 % bezogen auf Cr(CO)₆. Smp. 99 - 100°

C₁₁H₁₀CrO₃, 242.21

	Cr	C	H
Ber.:	21.47	54.55	4.16
Gef.:	21.44	54.66	4.05

4.2.2) p-Fluortoluol-chrom(0)-tricarbonyl.

2.00 g (9.1 mMol) Cr(CO)₆, 4.00 g (40.0 mMol) p-Fluortoluol, 7 ml Diglyme und 1 ml DME, 72 h bei 160°, 0.6 l CO. Aufarbeitung wie 4.2.1), Sublimation bei 90° im HV. Ausbeute 0.55 g, 24.5 % bezogen auf Cr(CO)₆. Smp. 64-65°

C₁₀H₇CrFO₃, 246.18

	Cr	C	H
Ber.:	21.13	48.79	2.87
Gef.:	21.06	49.7	3.11

4.2.3) p-Chlortoluol-chrom(0)-tricarbonyl.²⁹⁾

2.75 g (7.37 mMol) Py₃Cr(CO)₃ wurden bei 40° in 35.0 g (0.276 Mol) p-Chlortoluol suspendiert, die Mischung auf 20° rasch abgekühlt und unter heftigem Turbinieren mit 2.5 g (16.45 mMol) BF₃-Diäthylätherat versetzt, nach 5 min wird das überschüssige BF₃ mit 3 g (38 mMol) Pyridin komplexiert. Das Reaktionsgemisch wurde im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und der dunkle, teerige Rückstand in Benzol gelöst. Die Lösung wurde dann mit n-Hexan verdünnt, wobei das BF₃·Py ausfällt, der Chromkomplex jedoch in Lösung bleibt. Die Lösung wird durch Al₂O₃, neutral, deaktiviert, filtriert und anschließend zur

Trockne eingengt. Der Rückstand wird über eine 1 m lange Silicagel-Säule chromatographiert. Entwickeln der Säule mit n-Hexan, eluieren mit Methylenchlorid. Zuerst läuft eine schmale Zone $\text{PyCr}(\text{CO})_5$ ab, hernach der gewünschte Chromkomplex. Das Eluat wird eingengt, der Rückstand bei 70° im Vakuum sublimiert. Ausbeute 0.52 g, 26.8 % bezogen auf $\text{Py}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$. Smp. $87-90^\circ$, Zers. 185° .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClCrO}_3$, 262.64

	Cr	C	H
Ber.:	19.80	45.73	2.69
Gef.:	19.83	46.11	2.47

4.2.4) p-Bromtoluol-chrom(0)-tricarbonyl.

4.00 g (10.8 mMol) $\text{Py}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, 17.5 g (0.102 Mol) p-Bromtoluol, mit 4.00 g (26.3 mMol) BF_3 -Ätherat umgesetzt. Reaktion mit 4.00 g (50.6 mMol) Pyridin nach 5 min beendet. Die Aufarbeitung erfolgte wie in 4.2.3). Sublimation bei 70° im HV. Ausbeute 0.50 g, 12.4 % bezogen auf $\text{Py}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$. Smp. $61-63^\circ$, Zers. 165° .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrCrO}_3$, 307.09

	Cr	C	H
Ber.:	16.94	39.11	2.30
Gef.:	17.38	42.25	2.30

4.2.5) p-Kresol-chrom(0)-tricarbonyl.

2.00 g (9.1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 12.00 g (0.112 Mol) p-Kresol 15 h lang auf 160° erhitzt. 0.4 l CO. Bei 80° wird das überschüssige $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und p-Kresol im HV abdestilliert. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung durch Al_2O_3 , neutral, desaktiviert, filtriert und sofort vorsichtig abgekühlt. Dabei kristallisiert der Komplex in 6-eckigen, gelben Säulchen aus. Die -80° kalte Mutterlauge wird abpipettiert und die Kristalle

mittels Pentan auf eine Fritte geschlämmt. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Pentan werden die Kristalle sofort 5 h lang im HV getrocknet. Ausbeute 0.77 g, 34.7 % bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Smp. 99-100°, Zers. 215°.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CrO}_4$, 244.18

	Cr	C	H
Ber.:	21.30	49.19	3.30
Gef.:	21.16	48.96	3.04

4.2.6) p-Toluidin-chrom(0)-tricarbonyl.

2.00 g (9.1 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 5.00 g (46.6 mmol) p-Toluidin, 8 ml Diglyme und 1 ml DME, 48 h bei 160°, 0.6 l CO. Nach Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum wurde der trockene Rückstand, der noch größere Mengen des schwer flüchtigen p-Toluidins enthielt, in Methylenchlorid gelöst, die Lösung filtriert und vorsichtig mit Pentan versetzt. Dabei kristallisiert der Komplex in gelben Nadelchen aus. Sie werden auf einer Fritte gesammelt, mit Pentan gewaschen und 4 h im HV getrocknet. Ausbeute 1.20 g, 54.2 % bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Smp. 153-155°.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CrNO}_3$, 243.20

	Cr	C	H	N
Ber.:	21.39	49.39	3.73	5.76
Gef.:	21.33	50.16	3.76	5.97

4.2.7) p-Kresolmethylläther-chrom(0)-tricarbonyl.

2.50 g (11.36 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 5.00 g (40.9 mmol) p-Kresolmethylläther, 8 ml Diglyme und 2 ml Dioxan, 170°, 15 h, 0.4 l CO. Aufarbeitung wie 4.2.1), Sublimation bei 60° im HV. Ausbeute 1.20 g, 46.5 % bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Smp. 53-54°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{CrO}_4$, 258.21

	Cr	C	H
Ber.:	20.14	51.17	3.90
Gef.:	20.04	51.45	3.84

4.2.8) p-Thiokresolmethyläther-chrom(0)-tricarboxyl.

2.00 g (9.1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 4.00 g (28.9 mMol) p-Thiokresolmethyläther, 7.5 ml Diglyme, 1 ml DME, 15 h bei 150° , 0.8 l CO. Aufarbeitung wie 4.2.1) Sublimation bei 100° im HV. Ausbeute 1.25 g, 51.0 % bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$, Smp. $62-63^\circ$, Zers. $160-170^\circ$. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{CrO}_3\text{S}$, 274.28

	Cr	C	H
Ber.:	18.96	48.18	3.68
Gef.:	18.86	49.00	3.80

4.2.9) N,N'-Dimethyl-p-toluidin-chrom(0)-tricarboxyl.

2.00 g (9.1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 4.00 g (29.6 mMol) N,N'-Dimethyl-p-toluidin, 7 ml Diglyme und 1 ml DME, 24 h bei 150° , 0.6 l CO. Aufarbeitung wie 4.2.6). Ausbeute 2.10 g, 85.2 % bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Smp. $106-107^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{CrNO}_3$, 271.25

	Cr	C	H	N
Ber.:	19.18	53.14	4.83	5.17
Gef.:	19.05	53.42	4.80	5.17

4.2.10) p-Trimethylsilyltoluol-chrom(0)-tricarboxyl.

2.00 g (9.1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 4.00 g (24.3 mMol) p-Trimethylsilyltoluol, 2 ml Diglyme und 8 ml DME, 48 h bei 150° , 0.5 l CO. Aufarbeitung wie 4.2.1) bei 100° im HV sublimiert. Ausbeute 1.75 g 64.0 % bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Smp. $92-93^\circ$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{CrO}_3\text{Si}$, 300.37

	Cr	C	H
Ber.:	17.32	51.99	5.37
Gef.:	17.14	52.19	5.37

4.2.11) p-Toluylsäuremethylester-chrom(0)-tricarbonyl.

2.00 g (9.1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 4.00 g (26.6 mMol) p-Toluylsäuremethylester, 6 ml Diglyme und 1 ml Dioxan, 48 h bei 170° , 0.7 l CO. Aufarbeitung wie 4.2.6). Danach Sublimation bei 70° im HV. Ausbeute 2.05 g, 78.7% bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Smp. $107-108^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CrO}_5$, 286.22

	Cr	C	H
Ber.:	18.17	50.36	3.52
Gef.:	18.12	50.47	3.70

4.2.12) p-Toludiäthylacetal-chrom(0)-tricarbonyl.

3.00 g (13.15 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 5.00 g (25.8 mMol) p-Toludiäthylacetal, 10 ml Diglyme, 2 ml DME, 8 h bei 150° , 1.0 l CO, Aufarbeitung wie 4.2.6). Ausbeute 3.60 g, 82.8 % bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Smp. $49-50^\circ$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{CrO}_5$, 330.32

	Cr	C	H
Ber.:	15.75	54.54	5.49
Gef.:	15.52	55.09	5.57

4.2.13) p-Tolualdehyd-chrom(0)-tricarbonyl.

2.00 g (6.05 mMol) p-Toludiäthylacetal-chrom(0)-tricarbonyl werden in 7.5 ml Äther gelöst, mit einer Mischung von 2 ml 6 n Salzsäure und 22 ml Wasser versetzt und mit ca. 100 ml Äthanol homogenisiert. Nach 24 h wird das rote Reaktionsgemisch mit 50 ml Äther und 200 ml Wasser versetzt, die Ätherphase abgetrennt und die wässrige Schicht zweimal mit je 30 ml Äther gewaschen. Die vereinigten Ätherphasen werden mit CaCl_2 getrocknet, die Lösung filtriert und bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird aus Methylenchlorid-Pentan bei -100° auskristallisiert, die

Mutterlauge kalt abpipettiert und das Produkt mit Pentan auf eine Fritte geschlämmt. Nach zweimaligen Waschen mit Pentan wird das Produkt im HV getrocknet. Nach Aufarbeitung der Mutterlauge konnten 1.30 g orangefarbene, feine Kristalle isoliert werden. 84.0 % bezogen auf p-Toluidiäthylacetal-chrom(0)-tricarboxyl. Smp. 91-93°, Zers. 170°.

$C_{11}H_8CrO_4$, 256.19

	Cr	C	H
Ber.:	20.30	51.57	3.15
Gef.:	20.17	51.65	3.04

4.2.14) p-Trimethylsilyl-dimethylamino-benzol-chrom(0)-tricarboxyl.

3.00 g (13.15 mMol) $Cr(CO)_6$, 2.30 g (11.7 mMol) p-Trimethylsilyl-dimethylamino-benzol, 7 ml Diglyme, 2 ml DME, 9 h bei 160°, 1.0 l CO. Aufarbeitung wie 4.2.6). Orangefarbene, feine Plättchen. Ausbeute 3.60 g, 93.3 % bezogen auf p-Trimethylsilyl-dimethylamino-benzol. Smp. 132-133°.

$C_{14}H_{19}CrNO_3Si$, 329.41

	Cr	C	H	N
Ber.:	15.79	51.05	5.81	4.25
Gef.:	16.05	51.15	5.83	4.22

4.2.15) p-Xylol-molybdän(0)-tricarboxyl ²¹⁾

2.00 g (7.57 mMol) $Mo(CO)_6$ werden in 50.0 g (0.48 Mol) p-Xylol 12 h lang bei 160° gekocht. Aufarbeitung wie 4.2.1). Sublimation bei 80° im HV. Ausbeute 1.4 g, 64.6 % bezogen auf $Mo(CO)_6$. Smp. 142-143° unter Zersetzung.

$C_{11}H_{10}MoO_3$, 286.15

	Mo	C	H
Ber.:	33.53	46.17	3.52
Gef.:	33.80	45.86	3.38

4.2.16) N,N'-Dimethyl-p-toluidin-molybdän(O)-tricarboxyl.

2.00 g (7.57 mMol) Mo(CO)_6 , 3.30 g (24.4 mMol) N,N'-Dimethyl-p-toluidin, 7 ml Diglyme und 2 ml DME. 7 h lang bei 155° , 0.6 l CO. Aufarbeitung wie 4.2.6). Hellgelbe, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 1.10 g, 46.1 % bezogen auf Mo(CO)_6 . Smp. $126-127^\circ$ unter Zersetzung.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{MoO}_3$, 315.19

	Mo	C	H	N
Ber.:	30.44	45.73	4.16	4.44
Gef.:	30.54	45.91	4.25	4.39

4.2.17) p-Trimethylsilyl-dimethylamino-benzol-molybdän(O)-tricarboxyl.

2.00 g (7.57 mMol) Mo(CO)_6 , 1.5 g (7.76 mMol) p-Trimethylsilyl-dimethylamino-benzol, 10 ml Diglyme und 2 ml DME. 4 h bei 160° , 0.6 l CO. Aufarbeitung wie 4.2.6). Hellgelbe Kristalle. Ausbeute 1.20 g, 42.4 % bezogen auf Mo(CO)_6 . Smp. 139° unter Zersetzung.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{MoNO}_3\text{Si}$, 373.35

	Mo	C	H	N
Ber.:	25.70	45.04	5.13	3.75
Gef.:	25.81	45.01	5.11	3.95

4.2.18) p-Trimethylsilyltoluol-molybdän(O)-tricarboxyl.

2.00 g (7.57 mMol) Mo(CO)_6 , 2.00 g (12.3 mMol) p-Trimethylsilyltoluol, 12 ml Diglyme, 5 ml DME, 2 h auf 160° , 0.6 l CO. Aufarbeitung wie 4.2.6). Hellgelbe Kristalle. Ausbeute 0.68 g, 26 % bezogen auf Mo(CO)_6 . Smp. $115-117^\circ$. Zers. 175° .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{MoO}_3\text{Si}$, 344.31

	Mo	C	H
Ber.:	27.87	45.35	4.68
Gef.:	28.52	45.88	4.88

4.2.19) p-Xylol-wolfram(0)-tricarbonyl ²²⁾.

2.00 g (5.58 mMol) $W(CO)_6$, 50.0 g (0.48 Mol) p-Xylol und 10 ml THF, 75 h bei 120° . Aufarbeitung wie 4.2.1). Ausbeute 0.20 g, 9.4 % bezogen auf $W(CO)_6$. Smp. $156 - 157^\circ$ unter Zersetzung.

$C_{11}H_{10}O_3W$, 374.06

	W	C	H
Ber.:	49.15	35.32	2.47
Gef.:	47.62	36.34	2.98

4.2.20) N,N'-Dimethyl-p-toluidin-wolfram(0)-tricarbonyl.

2.00 g (5.58 mMol) $W(CO)_6$, 4.00 g (29.6 mMol) N,N'-Dimethyl-p-toluidin, 15 ml Diglyme und 1 ml DME. 5 h bei 170° , 0.5 l CO. Aufarbeitung wie 4.2.6). Ausbeute 1.40 g, 62.3 % bezogen auf $W(CO)_6$. Smp. $146-147^\circ$ unter Zersetzung.

$C_{12}H_{13}NO_3W$, 403.10

	W	C	H	N
Ber.:	45.61	35.76	3.25	3.47
Gef.:	43.98	36.03	3.42	3.56

4.2.21) p-Trimethylsilyltoluol-wolfram(0)-tricarbonyl.

2.00 g (5.58 mMol) $W(CO)_6$, 1.50 g (9.13 mMol) p-Trimethylsilyltoluol, 10 ml Diglyme, 1 ml DME. 14 h bei 180° , 0.4 l CO. Aufarbeitung wie 4.2.6). Gelbe, seidenglänzende Plättchen. Ausbeute 1.25 g, 52.1 % bezogen auf $W(CO)_6$. Smp. $132-133^\circ$, Zers. 200° .

$C_{13}H_{16}O SiW$, 432.22

	C	H
Ber.:	36.12	3.73
Gef.:	35.68	3.79

4.2.22) p-Trimethylsilyl-dimethylamino-benzol-wolfram(O)-tri-carbonyl.

2.00 g (5.58 mMol) $W(CO)_6$, 1.16 g (6.0 mMol) p-Trimethylsilyl-dimethylamino-benzol, 6 ml Diglyme und 2 ml DME. 10 h bei 160° , 0.4 l CO. Aufarbeitung wie 4.2.6). Feine gelbe Plättchen. Ausbeute 0.95 g, 38 % bezogen auf $W(CO)_6$. Smp. $152-153^\circ$ unter Zers. $C_{14}H_{19}NO_3SiW$, 471.26

	C	H	N
Ber.:	35.69	4.06	2.96
Gef.:	36.82	3.90	3.09

4.2.23) Tripyridin-chrom(O)-tricarbonyl ²⁶⁾.

14.8 g (61.2 mMol) p-Xylol-chrom(O)-tricarbonyl und 120 g (1.51 Mol) Pyridin werden in einem 150 ml fassenden Kölbchen 12 h lang auf 120° erhitzt. Die rote Mischung wird heiß filtriert und der Komplex mit n-Hexan ausgefällt. Der ziegelrote Niederschlag wird auf einer Fritte gesammelt und einigemal mit n-Hexan gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum beträgt die Ausbeute 21.9 g, 96 % bezogen auf p-Xylol-chrom(O)-tricarbonyl.

4.2.24) Trimethyl-cyclopentadienyl-silan.

46.1 g (0.52 Mol) NaC_5H_5 - zur Darstellung des NaC_5H_5 wurde die Reaktion von Natrium mit Cyclopentadien in Ammoniak gewählt ^{113, 114, 115, 116)} - werden in 200 ml Benzol suspendiert, dazu wird unter Außenkühlung mit Wasser etwas weniger als die äquivalente Menge, 53.5 g (0.49 mMol) Trimethyl-chlor-silan, innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 1.5 h lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, der hellbraune gallertige Rückstand zweimal mit je 50 ml Benzol gewaschen und die vereinigten Benzollösungen fraktioniert. Nach Entfernung des

Benzols unter Normaldruck, destilliert man den Rückstand über eine 50 cm lange Füllkörperkolonne bei 32° / 12 mm Hg. Das Destillat ist eine wasserklare Flüssigkeit, die jedoch nicht destillativ abtrennbare Folgeprodukte enthält. Ausbeute 48.0 g (71.3 % bezogen auf $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$)

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Si}$, 138.29

	C	H
Ber.:	69.48	10.20
Gef.:	69.24	10.32

4.2.25) Dimethyl-dicyclopentadienyl-german.

3.90 (22.4 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ wurden unter Kühlung zu einer Suspension von 4.25 g (48.3 mMol) NaC_5H_5 in 15 ml Benzol getropft. Die Mischung wird anschließend 3 h gerührt und die Reaktionsmischung wie in 4.2.24) aufgearbeitet. Kp. 130° / 14 mm Hg uncorr. Ausbeute 3.20 g, 61.3 % bezogen auf $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Ge}$, 232.86

	C	H
Ber.:	61.90	6.93
Gef.:	61.86	7.13

4.2.26) Tetracyclopentadienyl-stannan.

18.0 g (250 mMol) LiC_5H_5 werden in 50 ml Benzol aufgeschlämmt und mit 16.0 g (61.4 mMol) Zinn(IV)-chlorid, die in 40 ml Benzol gelöst sind, tropfenweise unter Außenkühlung versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch noch 3 h lang gerührt, abfiltriert und der Rückstand zweimal mit Benzol gewaschen. Die gelbe, benzolische Lösung wird langsam eingeengt, bis reichlich Kristallisation erfolgt. Die Kristalle werden abgesaugt, mit ganz wenig Benzol gewaschen und im HV getrocknet. Von einer Aufarbeitung der Mutterlauge wurde abgesehen. Ausbeute 19.9 g, 52.5 % bezogen

auf SnCl_4 . Die hellgelben Kristalle sind vollkommen stabil, wenn sie unter Stickstoff aufbewahrt werden. Smp. $81-82^\circ$. Die klare Schmelze kann bis auf 200° erhitzt werden, ohne, daß sichtbare Zersetzung eintritt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Sn}$, 379.08

	C	H
Ber.:	63.37	5.32
Gef.:	63.49	5.34

4.2.27) Tetra-methylcyclopentadienyl-stannan.

Zu 5.40 g (52.5 mmol) $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{Na}$, die in 20 ml Benzol suspendiert sind, werden langsam 3.10 g (11.9 mmol) SnCl_4 , in 10 ml Benzol gelöst, zugetropft. Die Reaktionsmischung wird filtriert, die Lösung im HV eingeeengt. Der Rückstand stellt ein gelbes Öl dar, das keiner weiteren Reinigung mehr bedarf, da PMR-Spektrum und Analyse keine Verunreinigungen anzeigen. Ausbeute 5.20 g, 82.5 % bezogen auf SnCl_4 .

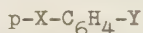
$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Sn}$, 435.19

	C	H
Ber.:	66.23	6.48
Gef.:	66.25	6.37

5.) Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnten mittels der PMR-Spektroskopie erstmals an einer größeren Zahl von Aromat-Metall- π -Komplexen systematische Untersuchungen durchgeführt werden, die Aussagen über elektronische Verhältnisse, Strukturen und Bindungsarten gestatten.

Die Ringprotonen verschieden para-disubstituierter Benzole bilden A_2B_2 -Spinsysteme, deren PMR-Spektren exakt analysierbar sind. Durch systematische Untersuchungen freier und an die $Cr(CO)_3$ -Gruppe π -gebundener Aromaten des Typs



mit $X = CH_3$ und $Y = F, Cl, Br, OH, NH_2, OCH_3, N(CH_3)_2, SCH_3, CH_3, Si(CH_3)_3, COOCH_3, CH(OC_2H_5)_2, CHO$, gelang es, mit größerer Empfindlichkeit als mit anderen spektroskopischen Methoden durch Analyse der PMR-Spektren die Einflüsse der Ringsubstituenten auf die π -Bindung festzulegen. Allgemein findet sich, daß elektronenziehende Substituenten die Abgabe von π -Elektronen vom Aromat an das Übergangsmetall verringern, elektronenschiebende Substituenten hingegen verstärken. Lösungseffekte deuten ferner auf die Ausbildung von Addukten der Komplexe mit aromatischen Solventien. Eine Erklärung der für π -Komplexe typischen Verschiebungen der PMR-Signale nach höheren Feldern konnte qualitativ gegeben werden, deren Anwendung bei der späteren Zuordnung der Spektren komplizierterer Aromat-chrom(O)-tricarbonyle von ausschlaggebender Bedeutung wurde. Die Abnahme der Ringprotonen-Kopplungskonstanten bei Komplexbildung gibt ein Maß für die Beteiligung der π -Elektronen an der π -Bindung.

Ein Vergleich von Aromat-metall(O)-tricarbonylen der Metalle der VI.Nebengruppe [Cr, Mo und W] mit jeweils gleichen Sechsring-Aromaten zeigt eindrucksvoll das aus der homologen Reihe fallende

Verhalten der Molybdänverbindungen. Deren PMR-Spektren beweisen, daß schwächere π -Bindungen zwischen den Aromaten und Molybdän, als zwischen den Aromaten und Chrom bzw. Wolfram ausgebildet werden, was andere physikalisch-chemische Methoden, wie IR-, UV- und Dipolmessungen, weniger deutlich oder gar nicht aufzeigen.

Die Strukturen von Chrom(O)-tricarbonyl-Derivaten von an einem Ring substituierten Naphthalinen ließen sich anhand der an den di-substituierten Benzol-metall(O)-tricarbonylen gewonnenen Resultate besonders eindeutig mit Hilfe der PMR-Spektroskopie ermitteln. Dabei wurde, - zum Teil entgegen den Vorhersagen der allgemein anerkannten theoretischen Grundlagen der organischen Chemie - , gefunden, daß der substituierte Ring unabhängig von der Natur der Substituenten in der Regel nicht zur π -Bindung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe fähig ist. Lediglich bei an einem Ring methylierten Naphthalinen vermag sowohl der unsubstituierte Ring, wie auch der substituierte Ring die π -Bindung auszubilden. Die Mengenverhältnisse, in denen die beiden stereoisomeren π -Komplexe gebildet werden, ließen sich ebenfalls mit großer Genauigkeit unmittelbar aus den PMR-Spektren der Isomerengemische entnehmen.

Von kondensierten, aromatischen Ringsystemen sind seit geraumer Zeit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe beschrieben worden, von denen aber unbekannt blieb, welcher Ring der Systeme π -gebunden vorliegt. Ferner war die Frage, ob eventuell stellungsisomere π -Komplexe von einem Aromat durch π -Bindung verschiedener Ringe gebildet würden, völlig offen. Die PMR-Spektren von Phenanthren-, Anthracen-, Pyren-, Fluoranthen- und Chrysen-chrom(O)-tricarbonyl lieferten das überraschende Ergebnis, daß in den untersuchten Fällen nur jeweils ein π -Komplex vorliegt und daß die π -Bindungen nur von Außenringen der kondensierten Systeme betätigt werden.

PMR-Untersuchungen an verschiedenen π -Indenyl-metall-Komplexen

lieferten über den Nachweis eines starken Ringstroms in den Sechsringen der Liganden den Beweis, daß in π -Komplexen mit zwei Indenyl-Liganden diese im gelösten Zustand in "trans"-Stellung zueinander angeordnet sind. Schließlich konnte erstmals gezeigt werden, daß in σ -Cyclopentadienyl-metall-Verbindungen die stark temperaturabhängige "1,2"-Umlagerung der Metall-C-Bindung, die eine solche Verbindung in sich selbst überführt, für das bislang ungeklärte PMR-spektroskopische Verhalten dieser Verbindungsklasse verantwortlich ist.

Alle wichtigen PMR-Spektren wurden durch Berechnung der theoretischen Spektren mit Hilfe des FREQUINT IV Rechenprogramms auf einer IBM 7090 Rechenanlage überprüft. Besonders anschauliche Beispiele der Leistungsfähigkeit dieser Methode sind in der Abb. 3 gegeben.

Ein großer Teil der spektroskopischen Untersuchungen war erst nach umfangreicher präparativer Vorbereitung möglich. Dazu wurde eine Reihe von Komplexen, wie etwa p-Bromtoluol-chrom(O)-tricarbonyl, N,N'-Dimethyl-p-toluidin-molybdän(O)-tricarbonyl und p-Trimethylsilyltoluol-wolfram(O)-tricarbonyl, um nur einige zu nennen, erstmals dargestellt. Durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen konnten verbesserte Ausbeuten erzielt werden.

6.) Literaturverzeichnis.

- 1) S.A.MILLER, J.A.TEBBOTH u. J.F.TREMAINE, J.chem.Soc. 1952, 632
- 2) T.J.KEALY u. P.L.PAUSON, Nature 168, 1039 [1951]
- 3) H.ZEISS, Organometallic Chemistry, Amer.chem.Soc. Monograph Series, New York 1960, S. 346
- 4) K.PLESSKE, Ang.Chem. 74, 307 [1962], ibid. 74, 347 [1962]
- 5) E.O.FISCHER u. K.ÖFELE, Chem.Ber. 90, 2532 [1957]
- 6) E.O.FISCHER, Ang.Chem. 69, 715 [1957]
- 7) E.O.FISCHER, K.ÖFELE, H.ESSLER, W.FRÖHLICH, J.P.MORTENSEN u. W.SEMMLINGER, Chem.Ber. 91, 2763 [1958]
- 8) E.O.FISCHER u. K.ÖFELE, Zeitschr.f.Naturforsch. 13b, 458 [1958]
- 9) B.NICHOLLS u. M.C.WHITING, Proc.chem.Soc. 1958, 152
- 10) B.NICHOLLS u. M.C.WHITING, J.chem.Soc. 1958, 551
- 11) G.NATTA, R.ERCOLI u. F.CALDERAZZO, La Chim.e l'Ind. 40, 287
[1958]
- 12) E.O.FISCHER u. K.ÖFELE, Chem.Ber. 91, 2395 [1958]
- 13) E.O.FISCHER u. K.ÖFELE, Chem.Ber. 93, 1156 [1960]
- 14) E.O.FISCHER, N.KRIEBITZSCH u. R.D.FISCHER, Chem.Ber. 92, 3214
[1959]
- 15) R.B.KING u. F.G.A.STONE, J.Amer.chem.Soc. 82, 4557 [1960]
- 16) A.N.NESMEYANOV u. N.A.VOL'KENAU, Izv.Akad.Nauk.SSR, Otdelenie Khim.Nauk. No. 2, 367 [1961]
- 17) P.CORRADINI u. G.ALLEGRA, Rend.accad.naz.Lincei, Ser. 8, 26, 511 [1959]
- 18) P.CORRADINI u. G.ALLEGRA, J.Amer.chem.Soc. 81, 2271 [1959]
- 19) H.P.FRITZ u. J.MANCHOT, Spectrochim.Acta 18, 171 [1962]
- 20) W.STROHMEIER, A.E.MAHGOUB u. D.v.HOBE, Z.f.Phys.Chem. neue Folge, 35, 253 [1962]
- 21) W.STROHMEIER, Chem.Ber. 94, 3337 [1961]
- 22) W.STROHMEIER, Z.f.Naturforsch. 17b, 566 [1962]
- 23) E.MOSTARDINI, F.CALDERAZZO u. R.ERCOLI, La Chim.e l'Ind. 42,
1231 [1960]

- 24) D.SEYFERTH u. D.L.ALLESTON, Inorg.Chem. 2, 417 [1963]
- 25) B.MOORE u. G.WILKINSON, Proc.chem.Soc. 1959, 61
- 26) G.NATTA, R.ERCOLI, F.CALDERAZZO u. F.SANTAMBROGIO, La Chim. e l'Ind. 40, 1003 [1958]
- 27) W.STROHMEIER u. H.MITTNACHT, Chem.Ber. 93, 2085 [1960]
- 28) H.BEHRENS u. J.KÖHLER, Z.f.anorg.u.allg.Chem. 300, 51 [1959]
- 29) K.ÖFELE, persönliche Mitteilung
- 30) W.HIEBER u. F.MÜHLBAUER, Z.f.anorg.u.allg.Chem. 221, 337 [1935]
- 31) J.A.POPLE, W.G.SCHNEIDER u. H.J.BERNSTEIN, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Company, New York - Toronto - London 1959
- 32) J.D.ROBERTS, Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Company, New York - Toronto - London 1959
- 33) J.D.ROBERTS, An Introduction to the Analysis of Spin-Spin-Splittig in High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra, W.A.Benjamin, Inc., New York, 1961
- 34) P.L.CORIO, Chem.Rev. 1960, 363
- 35) P.L.CORIO u. B.P.DAILEY, J.Amer.chem.Soc. 78, 3043 [1956]
- 36) A.A.BOTHNER-BY u. R.E.GLICK, J.Chem.Phys. 26, 1651 [1957]
- 37) A.A.BOTHNER-BY u. R.E.GLICK, J.Amer.chem.Soc. 78, 1071 [1956]
- 38) H.M.McCONNELL, A.D.McLEAN u. C.A.REILLY, J.Chem.Phys. 23, 1152 [1955]
- 39) J.A.POPLE, W.G.SCHNEIDER u. H.J.BERNSTEIN, Can.J.Chem. 35, 1060 [1957]
- 40) P.A.M.DIRAC, The Principles of Quantum Mechanics, 3 rd Ed. Oxford University Press, London 1947
- 41) R.E.RICHARDS u. T.P.SCHAEFER, Trans.Faraday Soc. 54, 1280 [1958]; Proc.Roy.Soc. A246, 429 [1958]
- 42) S.CLOUGH, Mol.Phys. 2, 349 [1959]
- 43) R.R.FRASER, Can.J.Chem. 38, 2226 [1960]

- 44) I.YAMAGUCHI u. N.HAYAKAWA, Bull.Chem.Soc.Japan 33, 1128
[1960]
- 45) R.J.ABRAHAM, E.O.BISHOP u. R.E.RICHARDS, Mol.Phys. 3, 485
[1960]
- 46) C.N.BANKWELL, Mol.Phys. 4, 265 [1961]
- 47) N.JONATHAN, S.GORDON u. B.P.DAILEY, J.Chem.Phys. 36, 2443
[1962]
- 48) R.E.RICHARDS u. T.P.SCHAEFER, Mol.Phys. 1, 331 [1958]
- 49) L.P.HAMMETT, Chem.Rev. 17, 125 [1935]
- 50) H.J.BERNSTEIN u. W.G.SCHNEIDER, J.Chem.Phys. 24, 468 [1956]
- 51) P.DIEHL, Helv.Chim.Acta 44, 829 [1961]
- 52) W.SMITH, J.Mol.Spectr. 12, 146 [1964]
- 53) J.MARTIN, Thesis Columbia University, New York 1962
- 54) H.M.McCONNELL, J.Chem.Phys. 27, 226 [1957]
- 55) W.STROHMEIER u. H.HELLMANN, Z.f.Elektrochem. 67, 190 [1963]
- 56) E.W.RANDALL u. L.E.SUTTON, Proceedings 1959, 93
- 57) E.O.FISCHER u. S.SCHREINER, Chem.Ber. 92, 938 [1959]
- 58) H.J.BERNSTEIN, W.G.SCHNEIDER u. J.A.POPLE, Proc.Roy.Soc.
236, 515 [1956]
- 59) J.S.WAUGH u. R.W.FESSENDEN, J.Amer.chem.Soc. 79, 846 [1957]
- 60) R.McWEENY, Mol.Phys. 1, 311 [1958]
- 61) C.E.JOHNSON u. F.A.BOVEY, J.Chem.Phys. 29, 1012 [1958]
- 62) L.PAULING, J.Chem.Phys. 4, 673 [1936]
- 63) G.V.D.TIERS, J.Phys.Chem. 62, 1151 [1958]
- 64) L.J.ANDREWS, Chem.Rev. 54, 713 [1954]
- 65) H.S.GUTOWSKI u. D.W.McCALL, Phys.Rev. 82, 748 [1951]
- 66) E.L.HAHN u. D.E.MAXWELL, Phys.Rev. 84, 1246 [1951]
- 67) N.F.RAMSEY u. E.M.PURCELL, Phys.Rev. 85, 143 [1952]
- 68) N.F.RAMSEY, Phys.Rev. 91, 303 [1953]
- 69) H.M.McCONNELL, J.Mol.Spectr. 1, 11 [1957]
- 70) H.M.McCONNELL, J.Chem.Phys. 30, 126 [1959]

- 71) P.F.COX, J.Amer.chem.Soc. 85, 380 [1963]
- 72) T.SCHAEFER u. W.G.SCHNEIDER, Can.J.Chem. 37, 2078 [1959]
- 73) P.DIEHL, Helv.Chim.Acta 47, 1 [1964]
- 74) R.J.ABRAHAM u. H.J.BERNSTEIN, Can.J.Chem. 39, 216 [1961]
- 75) H.H.JAFFE, Chem.Rev. 53, 191 [1953]
- 76) G.FRAENKEL, R.E.CARTER, A.McLACHLAN u. J.H.RICHARDS, J.Amer.chem.Soc. 82, 5846 [1960]
- 77) R.D.FISCHER, Chem.Ber. 93, 165 [1960]
- 78) R.E.HUMPHREY, J.Amer.chem.Soc. 82, 93 [1960]
- 79) F.CALDERAZZO, R.ERCOLI u. A.MANGINI, La Ricerca Sci. 29, 2613 [1959]
- 80) S.YAMADA, H.YAMAZAKI, H.NISHIKAWA u. R.TSUCHIDA, Bull.Chem. Soc.Japan 33, 481 [1960]
- 81) L.O.BROCKWAY, R.V.G.EVANS u. M.W.LISTER, Trans.Faraday Soc. 34, 1350 [1938]
- 82) R.V.G.EVANS u. M.W.LISTER, Trans.Faraday Soc. 35, 681 [1939]
- 83) T.S.SCHAEFER u. W.G.SCHNEIDER, Can.J.Chem. 41, 966 [1963]
- 84) D.J.DUNITZ, L.E.ORGEL u. A.RICH, Acta Cryst. 9, 373 [1956]
- 85) G.L.HARDGROVE u. H.D.TEMPLETON, UCRL-8141 [1957], Berkeley
- 86) Nach einer Untersuchung von K.ÖFELE
- 87) Nach einer Untersuchung von B.DEUBZER
- 88) B.R.WILLEFORD u. E.O.FISCHER, Naturwiss. 51, 38 [1964]
- 89) G.HAZATO, J.Chem.Phys. 27, 605 [1957]
- 90) N.JONATHAN, S.GORDON u. B.P.DAILEY, J.Chem.Phys. 36, 2443 [1962]
- 91) H.DEUTSCHL, Diss. T.H.München 1962
- 92) E.WEISS, Z.f.anorg.u.allg.Chem. 287, 223 [1956]
- 93) J.TROTTER, Acta Cryst. 11, 355 [1958]
- 94) E.O.FISCHER, D.SEUS u. R.JIRA, Z.f.Naturforsch. 8b, 692 [1953]
- 95) P.L.PAUSON u. G.WILKINSON, J.Amer.chem.Soc. 76, 2279 [1954]
- 96) P.L.PAUSON u. G.Wilkinson, J.Amer.chem.Soc. 76, 2024 [1954]

- 97) E.O.FISCHER u. D.SEUS, Z.f.Naturforsch. 8b, 694 [1953]
- 98) E.O.FISCHER u. H.LEIPFINGER, Z.f.Naturforsch. 10b, 353
[1955]
- 99) K.S.BRENNER, Diss. T.H. München 1964
- 100) K.C.FRISCH, J.Amer.chem.Soc. 75, 6050 [1953]
- 101) F.A.COTTON, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 1, S.51
Interscience Publishers, Inc., New York 1959
- 102) H.P.FRITZ u. K.E.SCHWARZHANS, J.Organometal.Chem. 1964
i.Erscheinen
- 103) G.WILKINSON u. T.S.PIPER, J.Inorg.& Nucl.Chem. 2, 32 [1956]
- 104) T.S.PIPER u. G.WILKINSON, J.Inorg.& Nucl.Chem. 3, 104 [1956]
- 105) W.v.E.DOERING u. W.R.ROTH, Ang.Chem. 75, 27 [1963];
Tetrahedron 19, 715 [1963]
- 106) A.C.COPE u. E.M.HARDY, J.Amer.chem.Soc. 62, 441 [1940]
- 107) R.W.MARTIN Patent U.S. 2 667 501, Jan. 26, 1954
- 108) G.GILMAN u. L.A.GIST, J.Org.Chem. 22, 250 [1957]
- 109) W.STROHMEIER u. R.M.LEMMON, Z.f.Naturforsch. 14a, 109 [1959]
- 110) H.P.FRITZ u. C.G.KREITER, J.Organometal.Chem. 1, 323 [1964]
- 111) J.T.ARNOLD u. M.E.PACKARD, J.Chem.Phys. 19, 1608 [1951]
- 112) K.ÖFELE, Diss. T.H. München 1960
- 113) E.O.FISCHER u. R.JIRA, Z.f.Naturforsch. 8b, 1 [1953];
ibid. 8b, 217 [1953]; ibid. 8b, 327 [1953]
- 114) E.O.FISCHER u. W.HAFNER, Z.f.Naturforsch. 8b, 444 [1953]
- 115) W.HÜCKEL u. R.SCHWEN, Chem.Ber. 89, 150 [1956]
- 116) K.ZIEGLER, H.TROITZHEIM-KÜHLHORN u. K.HAFNER, Chem.Ber.
89, 434 [1956]

Lebenslauf

Als viertes Kind des Forstbeamten Gabriel Kreiter und seiner Ehefrau Laurentia, geb. Stabiszewski, wurde ich, Cornelius Gerhard Kreiter, am 8. 9. 1937 in Viseul de Sus / Rumänien geboren. Die erste Klasse der Volksschule besuchte ich 1943/44 in Budapest / Ungarn, die zweite 1945/46 in Ohlsdorf / Oberösterreich. Im September 1946 trat ich in die Volksschule in Dinkelsbühl / Mfr. ein. Von September 1948 war ich bis zur Reifeprüfung im Juli 1957 Schüler der Oberrealschule Dinkelsbühl. Meine Wehrpflicht leistete ich von November 1957 bis Oktober 1958 in Mittenwald und Dillingen / Donau ab. Im Wintersemester 1958/59 begann ich das Chemiestudium an der Universität München, legte hier im Mai 1960 die Diplom-Vorprüfung und im Oktober 1961 die Diplom-Hauptprüfung ab. In der Zeit von November 1961 bis Mai 1962 fertigte ich in der Abteilung von Prof.Dr. E.O.Fischer die Diplomarbeit an und daran anschließend die vorliegende Dissertation.

